



TITLE:

重い電子系の物理(講義,第56回物性
若手夏の学校(2011年度) 研究と人
生の指針-Beyond the CoMPaSS of
your field.-,講義ノート)

AUTHOR(S):

大貫, 惇睦

CITATION:

大貫, 惇睦. 重い電子系の物理(講義,第56回物性若手夏の学校(2011年度) 研究と人生の指針-Beyond the CoMPaSS of your field.-,講義ノート). 物性研究 2012, 97(5): 951-976

ISSUE DATE:

2012-02-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/172054>

RIGHT:

重い電子系の物理

大阪大学大学院理学研究科

大貫惇睦

セリウムやウラン元素等を含む希土類・アクチノイド化合物の磁気を担う f 電子は、主として原子に局在している。したがって、伝導電子を媒介にして隣り合う f 電子間に磁気秩序を促す RKKY 相互作用がはたらく。一方、伝導電子のスピンによって f 電子の磁気モーメントが打ち消されるような近藤効果もはたらく。重い電子系は両者の拮抗の中で発現する強相関電子系である。このような局在 f 電子は低温で有効質量のきわめて大きな伝導電子に変貌して結晶中を遍歴するようになる。重い電子系の物理の醍醐味は、磁性体を超伝導体に変えることが可能なことである。例えば、反強磁性体のセリウム化合物に圧力を加えると、ネール点 T_N が圧力 P とともに減少し、やがてある臨界圧力 P_c で $T_N = 0$ が実現する ($P \rightarrow P_c$ で $T_N \rightarrow 0$)。この量子臨界点近傍は重い電子状態であり、通常の BCS 超伝導とは異なる新しいタイプの超伝導が出現する。バンド理論、磁性や超伝導の基礎から出発して、重い電子系の物理を解説する。

第1章 バンド理論と金属・半導体の分類、そして超伝導・フェルミ面

原子(イオン)、あるいは分子が単位格子を形成して、それが規則正しく配列することによって物質・化合物が構成される。原子と原子との間隔はおおよそ 5×10^{-8} cm、あるいは 0.5 nm、5 Å なので、 1 cm^3 の大きさの物質の中には、 10^{22} 個くらいの極めて多数の原子が凝集していることになる。物質は電気の良い導体である金属と、そうでない絶縁体に区別されるが、その性質から半導体、誘電体、磁性体、超伝導体などに分類される。なお、長距離の周期性を持たない物質も存在し、それをアモルファス(非晶質)と呼ぶ。アモルファスは融体を超急速に冷却することによって、あるいは蒸着薄膜としてつくられる。アモルファス Si 太陽電池など工業的利用価値は高い。

結晶構造は基本的には、立方晶、正方晶、斜方晶、六方晶、三方晶、単斜晶、三斜晶の7種類に分類される。例えば、立方晶には単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子がある。立方晶の中で、立方体の角と面の中心に原子が位置する面心立方格子が原子の充填率が一番大きい。特に (111) 面と呼ぶ面が充填率が大きい。半導体材料として良く知られた Si や Ge は、面心立方格子とは基本的に同じダイヤモンド構造である。フラックス法で育成された Ge の単結晶は、4つの (111) 面がピラミッドのような形をつくっている。もしも、Ge や Si の液体(融体)に、種結晶と呼ばれる同じ物質の細長い棒を接触させて融体になじませ、上方にゆっくり引き上げると、充填率の大きい (111) 面が積層された単結晶が育成される。

結晶構造を決定するには、隣接する原子間の距離と同程度の長さの波長を持つ X 線、電子線、中性子線を当てることによって起きる回折現象の観測を行う。結晶は一定間隔 d 離れた互いに等価な結晶面があるので、各面からの反射波が干渉し合って互いに強め合う方向は、各面からの反射波の行路差が波長の整数倍であるというブラッグ(Bragg)の反射条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

を満たす角度 θ の方向である。ここで λ は X 線 ($\text{CuK}\alpha$) では 1.542 Å であり、 n は 1, 2, 3, ... などの正の整数である。いろいろな面からの回折角とその強度から結晶構造が決定される。結晶の基本は並進、回転、鏡映操作に対して、結晶構造がもとにもどるような対称性を持つことである。

次に結晶はどうして結合するかについて考えよう。原子(イオン)の結合には、イオン結合、共有結合、金属結合などがある。その結合には、価電子が基本的に重要なので、まず、原子を取り囲む電子について説明する。主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 、方位量子数 $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ 、磁気量子数 $m = \ell, \dots, 1, 0, -1, \dots, -\ell$ 、及びスピン量子数 $m_s = 1/2, -1/2$ によって、元素の電子配置は埋められていく。 $\ell = 0, 1, 2, 3$ の軌道を

それぞれ s, p, d, f 軌道と呼び、電子の占有順序を図1に示す。例えば、 $2s$ 軌道は $n = 2, \ell = 0, m = 0, m_s = \pm 1/2$ なので最大 2 個の電子しか収容できない。一方、 $2p$ 軌道は $n = 2, \ell = 1, m = +1$ ($2p_x$)、 $m = 0$ ($2p_y$)、 $m = -1$ ($2p_z$) の 3 種類の軌道があり、それぞれに \uparrow スピンと \downarrow スピンの電子 2 個が収容されるので合計 6 個、 $3d$ 軌道には $m = 2, 1, 0, -1, -2$ の 5 種類の軌道があり、スピンを考慮して 10 個、 $4f$ 軌道には 14 個の電子が収容される。エネルギーの低い順から電子を収容していくと元素の周期律ができあがる。

ダイヤモンド C ($2s^2 2p^2$)、シリコン Si ($3s^2 3p^2$)、ゲルマニウム Ge ($4s^2 4p^2$) の各原子は最外殻に 4 個の価電子を持つ。正四面体の重心にある原子を正四面体の四つの頂点にある原子が取り囲んで、ダイヤモンド構造が形成される。ダイヤモンドの価電子 $2s^2 2p^2$ は混成して、正四面体の重心から 4 つの頂点に向かってのびた電子雲を形成する。言い換えると、各原子は 4 本の結合手をもつ。頂点の電子も全く同じように四方にのびた電子雲を形成して、それらが互いに重なり合い、 $2s^2 2p^6$ の閉殻電子の配置を形成して結合する。これが共有結合である。C、Si、Ge の価電子は共有結合しているので、その結合手を断ち切らないと電気を伝える電子、すなわち伝導電子は生まれない。したがって、C、Si、Ge は絶縁体である。一方、Al、Fe などは金属とよばれ、電気伝導を担う電子が存在する。金属の場合には、価電子の一部が伝導電子となって結晶全体にたなびき、負電荷 $-e$ を持つ伝導電子と正電荷 $+e$ を持つイオンとが引き合って結合をなしている。これが金属結合である。

金属の伝導電子とはどのような性質を持つのかを、アルカリ金属の Na 金属を例にして考えてみよう。Na イオンが x 軸方向に周期 a で N 個配列しているとする。各 Na 原子の価電子である $3s$ 電子がそのイオンを離れて結晶全体をたなびく伝導電子となったとしよう。伝導電子は量子力学に従う波である。その波長は λ で、波数は $k (= 2\pi/\lambda)$ であるとする。ただし、伝導電子は 1 番目の Na 原子と N 番目の Na 原子の外にはとび出さず、長さ $L (= aN)$ の結晶に閉じ込められているとする。導出は省略するが、波数 $k = (2\pi/L)n$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) となる。 N 個の Na 原子に区別はないが、それぞれの Na 原子から離れた伝導電子は、 $2\pi/L$ を単位として波数が異なる波になる。量子力学では、プランク定数 h を使うと $\hbar k$ は運動量に対応する。ただし、 $\hbar = h/2\pi$ である。波の性質を持つ伝導電子を、粒子に戻すと $\hbar k = m^* v$ である。つまり、それぞれの伝導電子は x 軸方向と $-x$ 軸方向に異なった速度 v を持って動くことを意味する。 m^* は伝導電子の質量である。伝導電子の運動エネルギー E は $m^* v^2/2 = (\hbar k)^2/2m^*$ となる。伝導電子のエネルギー E を波数 k に対して描くと図2(a)のようになり、伝導電子の占有するエネルギーは $(2\pi/L)^2 n^2$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) のとびとびの値となる。

さて、Na イオンが格子定数 a で周期的に配列しているので、波としての伝導電子はある波長でブラッグ反射を受ける。すなわち、

$$n \frac{\lambda}{2} = a \quad (n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (1.2)$$

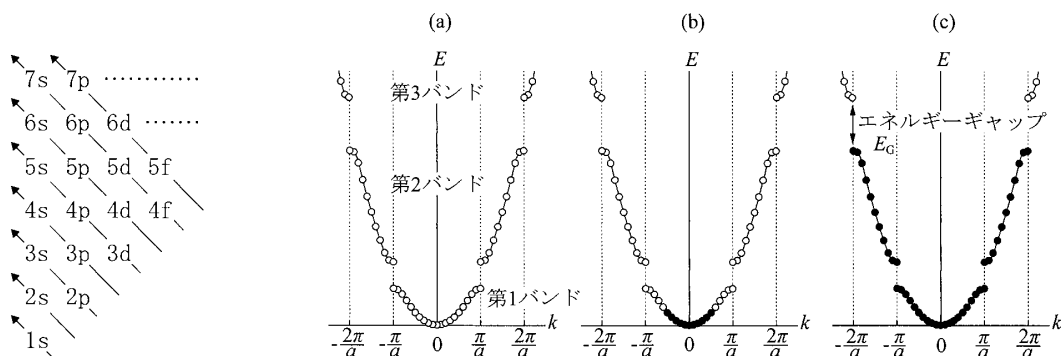


図 1: 軌道の占有の順番

図 2: (a) 電子のエネルギー E と波数 k との関係 (b) 一価金属の場合 (c) Ge や Si の場合

つまり

$$k = \frac{\pi}{a}n \quad (1.3)$$

のときである。このような k のときは、各イオンからの伝導電子の反射波の位相がそろい、強い効果となって伝導電子のエネルギーが分裂する。 $k = \pm\pi/a, \pm2\pi/a$ でのエネルギーの分裂の様子も図 2(a) に示されている。

さて、 $-\pi/a$ から π/a 間に波数 k の状態はいくつあるか計算してみよう。 k は $2\pi/L$ の整数倍なので

$$\frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N \quad (1.4)$$

となる。ここで各 k の状態には↑スピンと↓スピンの2個の電子が占有できるので、 $-\pi/a$ から π/a の間に波数 k の状態は $2N$ 個存在することになる。 $-2\pi/a$ から $-\pi/a$ と π/a から $2\pi/a$ の状態でも $2N$ 個の電子が占有できる。Na の場合、1つの原子から $3s$ 電子1個が伝導電子になるので、伝導電子の数は N 個である。したがって、図 2(b) に示すように、 $-\pi/a$ から π/a の半分の k の状態が占有されることになる。

もともとは中性 Na 原子のときの $4s$ 電子は1つのエネルギー準位であったが、結晶の中に入るとエネルギー準位が図 2(b) に示すように帯 (バンド) 状になる。これをエネルギーバンド構造と呼んでいる。バンドとバンドの間のエネルギー分裂は上述のごとく周期的に配列したイオンのポテンシャルによって伝導電子がブラッグ反射されることに由来し、バンド理論ではエネルギーギャップと呼ぶ。その大きさは、ポテンシャルのフーリエ級数の展開係数で与えられる。

C、Si、Ge などの価電子は4個ある。原子の総数は N 個なので、価電子は $4N$ 個である。図 2(c) に示す第1バンドと第2バンドにはそれぞれ $2N$ 個ずつの電子が占有されることになる。図 2(b) のようにバンドの一部が空いている場合が金属であり、バンドが充満しているときを絶縁体と呼ぶ。理由は次の通りである。

金属の試料に電池をつないで電界をかけたとする。図 3(a) に示すように、 $\hbar k$ を持つ電子は加速されてより大きな k の値になり、反対向きの $-\hbar k$ の電子は減速され、大きさの少し小さな $-k$ になるだろう。結晶のイオンは振動していたり、結晶中には様々な欠陥や不純物があるので、電子は散乱される。その結果、ある一定の平均的な速度で伝導電子は動くことになる。これがオームの法則である。一方、図 2(c) のようにバンドの全てが電子で満たされていると、電子が加速されたり減速されたりすることがない。これがバンド構造を通して見た絶縁体である。エネルギーギャップの大きさがおよそ 1 eV 以下を半導体と呼ぶ。ダイヤモンド C、Si、Ge のエネルギーギャップの大きさはそれぞれ 5.27 eV 、 1.08 eV 及び 0.66 eV である。

では、金属において図 3(b) のように、電子の持つ最大のエネルギーであるフェルミエネルギー E_F のところで小さなギャップが開いたならどうなるだろうか。この金属に電場を加えると、バンド全体が少し動くことになる。しかし、この場合、電子が散乱されるにはエネルギーの低い状態に空席の状態がないと散乱され

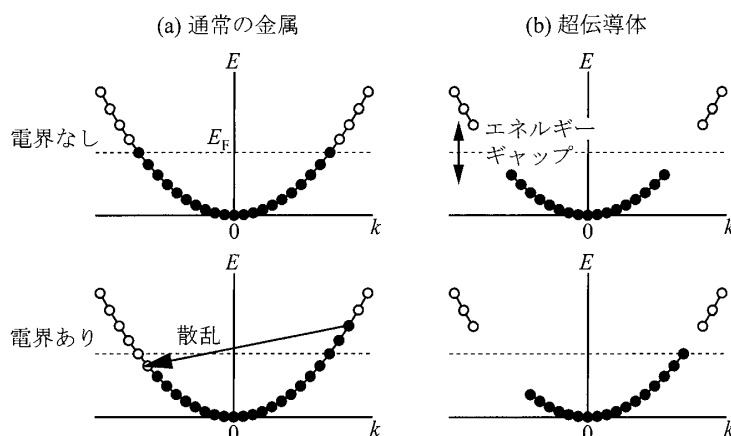


図 3: (a) 通常の金属における電子の散乱 (b) 超伝導体における電気抵抗零の理由

ないので、電子は散乱されることがない。こういう状態が超伝導状態である。超伝導状態ではフェルミエネルギーのところに小さなギャップが開くことによって伝導電子は散乱されなくなる、つまり電気抵抗がゼロであることを意味する。完全結晶で $T = 0 \text{ K}$ なら、伝導電子は波なので電気抵抗はゼロである。超伝導は有限温度 $T \neq 0 \text{ K}$ で電気抵抗がゼロになる。

超伝導という現象は伝導電子に何らかの相互作用がはたらき、新しい秩序状態に入ったことを意味する。それ以外に、電子はスピンを持っているので、小さな磁石とみなすことができる。その磁石の向きが互いにある一定方向に揃うことによって磁気秩序が生まれる。例えば強磁性である。似た現象として分極に秩序が生まれ、自発分極が起こる物質 (強誘電体) もある。

補足しておく、簡単化のため Na 原子が x 軸方向に配列した場合を考えて、 y 軸、 z 軸と三次元で配列していることが普通である。これまでの議論はそのまま三次元にも当てはまる。三方向の k_x 、 k_y 、 k_z を k 空間でフェルミ波数 k_F まで描くと、図 4(a) に示す球状のフェルミ面が形成される。Na のフェルミ面はまさに球状であり、エネルギーは次の通りである。

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.5)$$

金属のフェルミ面はハリソンの自由電子モデルに基づき、計算されている [1]。伝導電子のエネルギー E を波数 k で一階微分すると、電子の速さ $\hbar^{-1} (dE/dk)$ が定義されるが、二階微分の逆数 $\hbar^{-2} / (d^2E/dk^2)$ をバンド質量 m_b と呼ぶ。結晶中の伝導電子の有効質量 m^* は、ポテンシャルの影響を受けて、電子の静止質量 m_0 より軽くなったり、重くなったりする。例えば、Ge では、図 2(c) に示す第 2 バンドのおよそ 10^{14} 個/cm³ の電子が第 3 バンドに室温で熱励起され、伝導電子が生まれる。そのときの質量は $0.2m_0$ と m_0 より軽い。

フェルミ面の性質を知るには、純良な単結晶を使って低温・強磁場下で、ドハース・ファンアルフエン (de Haas - van Alphen, 略して dHvA) 効果から決定する。その時決定された伝導電子のサイクロトロン有効質量 m_c^* は普通の金属ではバンド質量 m_b に近いが、これから述べる強相関電子系は大きく異なり、10~100 倍重くなる。

次に、伝導電子が x 、 y 空間でのみ動いて、 z 軸方向に動けなかったなら

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (1.6)$$

となるだろう。そのフェルミ面は図 4(b) の円筒状フェルミ面になる。酸化物高温超伝導体のフェルミ面はこのようなフェルミ面をしている。希土類・アクチノイド化合物でも凹凸はあるが、シリンダー状のフェルミ面を持つ準二次元物質が存在する。

さらに、伝導電子が z 軸方向しか動けなかったなら、

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \quad (1.7)$$

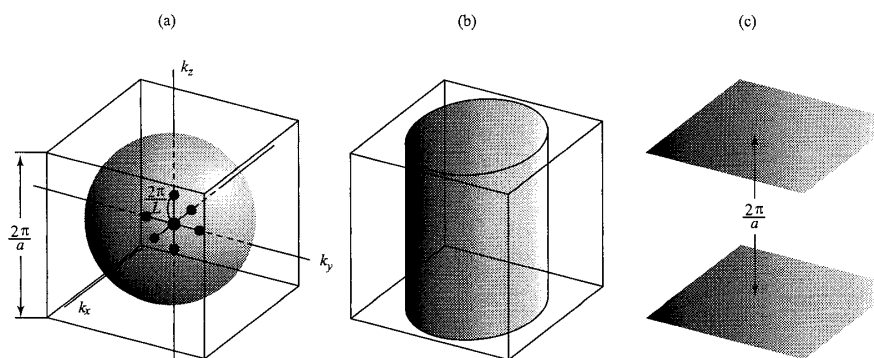


図 4: 三、二、一次元電子系に対応する (a) 球状、(b) シリンダー状、(c) 2 枚の平行平板のフェルミ面

となって、図 4(c) に示すような 2 枚の平行平板となる。このような電子状態は普通では安定でなく、パリエル不安定性が生じることになる。つまり、金属から絶縁体になる。

周期律の原子を使って様々な物質・化合物がこれまで育成されてきた。原子の組み合わせから物質は無限にあると言ってよい。物質の性質は温度・磁場・圧力の 3 つのパラメータを変えると様々な新たな性質が現れる。実験条件として、通常温度は 1000 ~ 0.03 K、磁場は 80 T (テスラ)、すなわち 800 kOe まで、圧力は 50 GPa ぐらいまでの測定が可能である。

第 2 章 f 電子の結晶場効果と磁化率・磁化・比熱

周期律表において原子番号が 21 の Sc, 39 の Y, 57 の La から 71 の Lu までの元素は希土類元素と呼ばれる。特に La から Lu までをランタノイド元素と呼ぶが、ここでは希土類元素と総称することにする。不対電子の $4f$ 電子を持つことに特徴がある。同様な $5f$ 電子を持つ元素が原子番号 90 の Th から始まるアクチノイド元素である。これらの元素の電子配置を $3d$ 主遷移元素と対比して示すと、

$$\begin{array}{llll} 3d \text{ 主遷移元素} & (\text{Ar 芯}) & 3d^n 4s^2 & (n = 1, 2, \dots, 10) \\ 4f \text{ ランタノイド元素} & (\text{Xe 芯}) & 4f^n 5d^1 6s^2 & (n = 0, 1, 2, \dots, 14) \\ 5f \text{ アクチノイド元素} & (\text{Rn 芯}) & 5f^n 6d^1 7s^2 & \end{array}$$

であり、 f 電子は $3d$ 電子に比べて内殻に位置している。

球対称なポテンシャル中の電子の波動関数は、極座標 (r, θ, ϕ) を用いると

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2.1)$$

と動径成分 $R(r)$ と角度成分 $Y(\theta, \phi)$ の波動関数の積で与えられる。角度成分については、軌道角運動量の量子数 (ℓ, m) に応じて

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \left[\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} \right]^{(1/2)} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.2)$$

で与えられる。図 5 に示すように、 f 電子に対しては $\ell = 3$, $m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ の 7 個の値をとる。

動径方向の波動関数は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(V(r) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2mr^2} \right) R = ER \quad (2.3)$$

のシュレーディンガー方程式を解くことによって求められる。ここで、 $V(r)$ は原子核によるポテンシャルと、その他の電子の作る自己無撞着なポテンシャルの和からなる有効ポテンシャルである。第 3 項は、軌道角運動量 ℓ を持つ電子にはたらく遠心力ポテンシャルを表している。 $4f(5f)$ 電子の感じるポテンシャルは、遠心力ポテンシャルのため、かなり内側で切り立っている。このために、 $4f(5f)$ 電子の波動関数は価電子の $5d^1 6s^2(6d^1 7s^2)$ 電子の波動関数に比べて局在する。イオン半径は後者の $5d^1 6s^2(6d^1 7s^2)$ 電子で決まっている。同じ f 電子では、 $5f$ 電子よりも $4f$ 電子の方が、 $5d^1 6s^2(6d^1 7s^2)$ 電子と比べて良く局在している。局在性の観点からは、 $5f$ 電子は $4f$ 電子と遷移金属の $3d$ 電子の中間に位置していると考えられる。さて、こうして決まった f 軌道にイオンの種類に応じて電

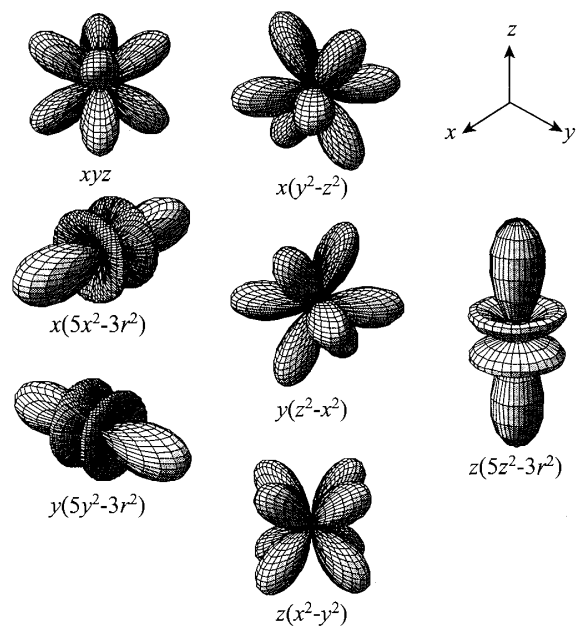


図 5: f 電子の波動関数

イオン	基底状態	電子数	m							S	L	J	g_J	$g_J J$	$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$
			3	2	1	0	-1	-2	-3						
Ce	$^2F_{5/2}$	1	↑							1/2	3	5/2	6/7	2.14	2.54
Pr	3H_4	2	↑	↑						1	5	4	4/5	3.2	3.58
Nd	$^4I_{9/2}$	3	↑	↑	↑					3/2	6	9/2	8/11	3.27	3.62
Pm	5I_4	4	↑	↑	↑	↑				2	6	4	3/5	2.4	2.68
Sm	$^6H_{5/2}$	5	↑	↑	↑	↑	↑			5/2	5	5/2	2/7	0.71	0.85
Eu	7F_0	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	—	0	0
Gd	$^8S_{7/2}$	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	2	7	7.94
Tb	7F_6	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	3/2	9	9.72
Dy	$^6H_{15/2}$	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	4/3	10	10.65
Ho	5I_8	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8	5/4	10	10.61
Er	$^4I_{15/2}$	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2	6/5	9	9.58
Tm	3H_6	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6	7/6	7	7.56
Yb	$^2F_{7/2}$	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2	8/7	4	4.54

表 2.1 希土類元素の電子配置

子をつめていくわけであるが、希土類イオンを例として議論を進めよう。希土類元素の外殻電子の電子配置を表 2.1 に示す。希土類化合物中の希土類イオンは通常 3 価 (R^{3+}) である。

ある電子配置 (f^n) を持つエネルギー準位は、全軌道角運動量の大きさ L 、全スピン角運動量の大きさ S の値によって多重項分裂するが、基底多重項の量子数は次のフント則によって決まる。

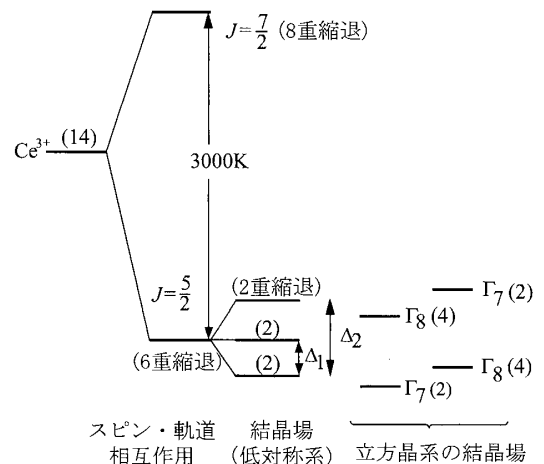
- 1) 与えられた電子配置の中で許される最大の S を持ち (各電子のスピンを s_i としたとき、全スピン $S = \sum_i s_i$ を最大に),
- 2) その S に対して許される中で最大の L を持つ。

このフント則によって定まる希土類イオンの基底多重項の S と L が、表 2.1 にまとめてある。

フント則によって定まる基底多重項は、 $(2L+1)(2S+1)$ 重の縮退を持っている。 LS 多重項は、スピン・軌道相互作用により、 $J = L + S$ で与えられる全角運動量の大きさに応じてさらに分裂する。 J の大きさは

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$$

の値が許されるが、基底多重項の J の大きさは、 f 殻の電子数が 7 以下の場合は $L - S$ 、半分よりも多い場合は $L + S$ となる。こうしてスピン・軌道相互作用まで考慮した時の J の大きさも表 2.1 にまとめられている。 Ce^{3+} イオンを例にとると f 電子は 1 個であるから、 $L = 3$ 、 $S = 1/2$ で、基底多重項は 6 重に縮退した $J = 5/2$ である。 Ce^{3+} イオンでは $J = 7/2$ の励起状態とのエネルギー差はおよそ 3000 K である。この様子を図 6 に示した。 $J = 5/2$ の基底多重項は結晶場があればその影響でさらに分裂する。なお、多くのイオンの励起状態は基底多重項から数 1000 K 離れているので基底多重項のみを考えれば良い。基底以外の J 多重項を考慮する必要があるのは Eu^{3+} などである。 Eu^{3+} の場合の基底状態 $J = 0$ (7F_0) と励起状態 $J = 1$ (7F_1) のエネルギー間隔は約 400 K と小さい。

図 6: Ce^{3+} イオンにおけるスピン・軌道相互作用と結晶場分裂

まず、 LS 結合で決まった基底多重項における磁気モーメントを考察しよう。磁気モーメントは

$$\mathbf{M} = -\mu_B(2\mathbf{S} + \mathbf{L}) \quad (2.4)$$

で与えられるが、軌道角運動量やスピン角運動量が単独では保存せず、全角運動量 \mathbf{J} のみが保存量であることに注意すると、基底多重項における磁気モーメントは全角運動量に比例し

$$\mathbf{M} = -g_J\mu_B\mathbf{J} \quad (2.5)$$

と書くことができる。比例係数 g_J はランデ (Landé) の g 因子と呼ばれるが、その大きさは式 (2.4) と (2.5) を比べることにより

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.6)$$

となる。表 2.1 には、各希土類金属イオンの基底多重項におけるランデの g 因子の値ものせてある。

孤立したイオンの磁氣的性質は、大きさ J のスピンの g 因子としてランデの g_J を持った局在モーメントと等価となる。したがって一個のイオンの磁化率は

$$\chi = (g_J\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.7)$$

と、キュリー則で与えられる。

このような基底多重項は結晶場によって更に分裂する。着目する希土類あるいはアクチノイドイオンの f 電子の電子状態は、周囲の陰イオンからの電場によって影響を受ける。これを結晶場と言う。 f 電子の位置ベクトルを \mathbf{r} 、陰イオンの電荷を q_i 、その位置ベクトルを \mathbf{R}_i とすると結晶場の静電ポテンシャルは

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (2.8)$$

となる。簡単な例として、電荷 q の陰イオンが 6 配位、すなわち $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, a)$ 及び $(0, 0, -a)$ に位置するとする。式 (2.8) をテーラー展開すると

$$\begin{aligned} \phi(x, y, z) \simeq & \frac{6q}{a} + D_4 \left\{ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right\} + D_6 \left\{ (x^6 + y^6 + z^6) + \right. \\ & \left. + \frac{15}{4} (x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right\} \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。ここで $D_4 = 35q/4a^5$, $D_6 = -21q/2a^7$ である。なお、式 (2.8) は極座標表示 (r, θ, φ) を用いて、球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ で表わすこともできる。

さて f 電子の電荷分布を $\rho(r)$ としたとき、この静電ポテンシャルによるエネルギーは

$$\int \rho(r)\phi(r)d^3r \quad (2.10)$$

である。 $\phi(r)$ は座標 x, y, z の多項式で展開されているが、全角運動量一定の部分空間における座標の多項式の電荷分布による平均は、量子力学のウィグナー・エッカルトの定理により角運動量の演算子の多項式に等価である。例えば

$$\begin{aligned} \int (3z^2 - r^2)\rho(r)d^3r &= \alpha_J \langle r^2 \rangle \{3J_z^2 - J(J+1)\} \\ &= \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。このような変換を行うと、式 (2.10) は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4) \quad (2.12)$$

と置き換えることができる。ここで式 (2.9) の第 1 項は座標を含まないので、エネルギーの原点を変えるだけであるから無視した。 \mathcal{H}_{CEF} を結晶場ハミルトニアンと呼ぶ。 $O_4^0, O_4^4, O_6^0, O_6^4$ などの O_n^m 演算子はスチーブンズ等価演算子と呼ばれ、ハッチングスによって行列表示されている [2]。

簡単な例として、 Ce^{3+} が立方晶の結晶場を受けたときを考えよう。 $L = 3, S = 1/2, J = 5/2, M = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}$ である。したがって $J = 5/2$ の多重項は $2J + 1 = 6$ の 6 重に縮退していて、この 6 重縮退が結晶場で解けることになる。 $J = 5/2$ のときは $O_6^0 = O_6^4 = 0$ であり、 O_4^0 と O_4^4 は次式で与えられる。

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \quad (2.13)$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \quad (2.14)$$

ここで、 $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ である $|J = \frac{5}{2}, M\rangle$ あるいは簡単に $|M\rangle$ に関して、 O_n^m 演算子は 6×6 の行列で表わされる。したがって立方晶の Ce^{3+} の式 (2.12) は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |\frac{5}{2}\rangle & |\frac{3}{2}\rangle & |\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{3}{2}\rangle & |-\frac{5}{2}\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle\frac{5}{2}| \\ \langle\frac{3}{2}| \\ \langle\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{3}{2}| \\ \langle-\frac{5}{2}| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 60B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 \\ 0 & -180B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 \\ 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 \\ 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & -180B_4^0 & 0 \\ 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60B_4^0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (2.15)$$

と表現される。

次に、結晶場で分裂したエネルギー準位の状態 $|i\rangle$ とそのエネルギー E_i を

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (2.16)$$

として求めると

$$\left. \begin{aligned} |\Gamma_7^\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|-\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_7^\beta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|-\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|\frac{3}{2}\rangle \end{aligned} \right\} E_{\Gamma_7} = -240B_4^0 \quad (2.17)$$

$$\left. \begin{aligned} |\Gamma_8^\nu\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|\frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|-\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_8^\kappa\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|-\frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_8^\lambda\rangle &= |\frac{1}{2}\rangle \\ |\Gamma_8^\mu\rangle &= |-\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \right\} E_{\Gamma_8} = 120B_4^0 \quad (2.18)$$

となる。 $-240B_4^0$ のエネルギー状態を Γ_7 、 $120B_4^0$ のエネルギー状態を Γ_8 と呼ぶ。そのエネルギー差は $360B_4^0$ である。

f 軌道に幾つかの電子が入っているセリウム以外の他の希土類イオン、あるいはアクチノイドイオンの場合も上述と同様であり

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (2.19)$$

と一般的に表わされる。式 (2.19) のとりうる n, m は f 電子がおかれた結晶場の対称性及び f 電子数によって決まる。 f 電子数が奇数のとき、言い換えれば J が半整数の Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} などのとき、エネルギー準位は必ず 2 重縮退をもつ。これをクラマースの定理と呼び、この 2 重縮退をクラマース二重項と言う。クラマース縮退は時間反転対称性に基づいているので、磁場をかけない限り、系の対称性をいくら低くしても解けない。したがって f 電子数が奇数か偶数かでその磁氣的性質は異なる。

f 電子が示す磁気モーメントの大きさは、磁場中での磁化率あるいは磁化を測定することによって決定することができる。磁場を加えると、 f 電子の結晶場エネルギー \mathcal{H}_{CEF} に次式の第2項のゼーマンエネルギーが加算されることになる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g_J \mu_B H J_z \quad (\mathbf{H} // z) \quad (2.20)$$

結晶場で分裂した準位 i の状態を $|i\rangle$ 、そのエネルギー固有値を E_i 、その準位の磁気モーメントを μ_i とする。磁場が加わると状態 $|i\rangle$ には他の状態が混成し、その結果、各レベルのエネルギーも他のレベルのエネルギーの影響を受ける。このときの状態を $|\tilde{i}\rangle$ とし、エネルギー固有値を $E_i(H)$ とする。つまり、式 (2.20) のハミルトニアンをそのまま対角化して、各磁場での状態 $|\tilde{i}\rangle$ と $E_i(H)$ を求める。この $|\tilde{i}\rangle$ と $E_i(H)$ を使って統計力学の基本式から磁化と磁化率を求めよう。すなわち、ヘルムホルツの自由エネルギー F は分配関数 Z を使って

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.21)$$

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i(H)}{k_B T}} \quad (2.22)$$

と表わされる。 F の1階の磁場微分は磁化 M と定義され

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial F}{\partial H} \\ &= \frac{\sum_i \mu_{z_i} e^{-E_i(H)/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i(H)/k_B T}} \\ &\equiv \langle \mu_{z_i} \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

となる。ここで μ_{z_i} は状態 $|\tilde{i}\rangle$ の磁気モーメントであり

$$\begin{aligned} \mu_{z_i} &= -\frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \\ &= g_J \mu_B \langle \tilde{i} | J_z | \tilde{i} \rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

と定義される。したがって磁化 M は式 (2.23) より μ_{z_i} の平均値 $\langle \mu_{z_i} \rangle$ に相当する。

次に磁化率 χ は磁化 M の磁場 H に関する1階微分 $\partial M / \partial H (H \rightarrow 0)$ であり

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \left(\left\langle \left(\frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \right\rangle^2 \right) - \left\langle \frac{\partial^2 E_i(H)}{\partial H^2} \right\rangle \quad (2.25)$$

となる。磁化率の計算では、ゼーマンエネルギー $g_J \mu_B H J_z$ は摂動で取扱うことができ、2次の摂動による $E_i(H)$ は

$$E_i(H) = E_i + g_J \mu_B H \langle i | J_z | i \rangle + (g_J \mu_B)^2 H^2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | J_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (2.26)$$

となる。式 (2.26) を式 (2.25) に代入し、 $H \rightarrow 0$ とおくと

$$\chi = \frac{(g_J \mu_B)^2 \sum_i e^{-E_i/k_B T} \left(|\langle i | J_z | i \rangle|^2 + 2k_B T \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | J_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \right)}{k_B T \sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.27a)$$

となる。

以上の議論では、異なるイオン間の交換相互作用を無視して結晶場だけを考慮して議論した。そこで交換相互作用を分子場で考えて、分子場テンソル $\tilde{\lambda}$ を導入する。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot (\mathbf{H} + \tilde{\lambda} \mathbf{M}) \quad (2.28)$$

上式と (2.23) の磁化の式から常磁性状態の磁化が求まる。また、そのときの磁化率 χ は、式 (2.20) の磁化率を χ_{CEF} として、 $M = \chi_{\text{CEF}} H$ の H が $H + \tilde{\lambda} M$ だと考えると

$$\chi^{-1} = \chi_{\text{CEF}}^{-1} - \tilde{\lambda} \quad (2.29)$$

となる。通常は交換相互作用の異方性を示す $\tilde{\lambda}$ をスカラー λ で近似する。すると χ_{CEF}^{-1} は高温ではキュリー則 T/C となるので、 $\chi^{-1} = (T + \theta_p)/C$ で定義される常磁性キュリー温度 θ_p は $-\lambda$ で与えられる。セリウムやウラン化合物は反強磁性体が多い。

比熱も結晶場を知るうえで重要である。外部磁場のないときの結晶場で分裂した準位 i の状態のエネルギー固有値 E_i に関する 1 個の磁性イオンあたりの内部エネルギー E_{CEF} は

$$E_{\text{CEF}} = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.30)$$

となる。ただし、準位 i には一般的な縮退があるが、総和にはその縮退度も加味される。比熱 C は

$$C = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} \quad (2.31)$$

である。また、結晶場で分裂した f 電子のエントロピー S は

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (2.32)$$

と定義され、実験で求めた比熱からエントロピーを上式 (2.32) から計算し f 電子の縮重度 $S = R \log W$ がわかる。

ここで結晶場の大きさを正方晶 RCu_2Si_2 (R: 希土類) を例に示そう。測定した磁化率・磁化の異方性、及び磁気比熱等を考慮して推定した $4f$ 準位を図 7 に示す [3]。Ce と Yb は $4f$ 準位はおおよそ 350K くらいに分裂しているが、ほかの RCu_2Si_2 は 150K 程度である。

$4f(5f)$ 電子は大きな軌道角運動量を持ち、 $5s^2 5p^6 (6s^2 6p^6)$ の閉殻構造に遮蔽されているので、比較的良く局在していることはすでに述べたとおりである。結晶中におかれた f 電子は異方的な電荷分布を持ち、四極子 (四重極) モーメントとなって、電子系及び格子系に影響を及ぼす。

これまでの議論を一般化して希土類・アクチノイドイオンの f 電子の電荷分布を $\rho(\mathbf{r})$ 、そこにはたらく静電ポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ とすると、その静電エネルギーは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3 r \\ &= ZeV(0) + \sum_j P_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 + \dots \end{aligned} \quad (2.33)$$

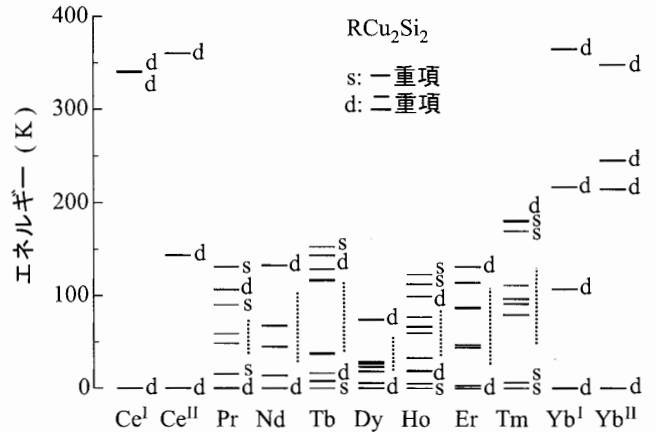


図 7: RCu_2Si_2 (R = Ce - Yb) における $4f$ 電子の結晶場準位

と多極子展開できる。ここで $Ze = \int \rho(\mathbf{r}) d^3r$ は f 電子の電荷である。(2.30) の第1項は、全電荷が原点に集まって点電荷を形成していると考えた場合に対応する。第2項、第3項の P_j , Q_{jk} はそれぞれ

$$P_j \equiv \int \rho(\mathbf{r}) x_j d^3r \quad (2.34)$$

$$Q_{jk} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) x_j x_k d^3r \quad (2.35)$$

と定義され、これはそれぞれ双極子モーメント、四極子モーメントである。イオンが反転対称の中心にあるときは $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$ なので、 P_j は消える。反転対称の中心になくても小さいことが知られている。 Q_{jk} は四極子モーメントのテンソル成分となっている。 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ は角度依存性を持たないので、2次の多項式の中で独立なものは次の5個である。

$$2z^2 - x^2 - y^2, \quad x^2 - y^2, \quad xy, \quad yz, \quad zx$$

四極子モーメントによるエネルギーを記述するときには、等価演算子の一部である四極子演算子を用いる。2次までの四極子演算子は全角運動量 J_x, J_y, J_z の2次の多項式で表現できる。

図8にそれぞれの四極子演算子による電荷分布を示す。例えば、点電荷 $-2q$ の位置を原点に、 $+q$ のそれぞれの位置を $(0, 0, \pm a)$ に置くとする。このとき $Q_{zz} = 2qa^2$ のみがゼロでなく、その他は $Q_{ij} = 0$ である。したがって四極子演算子 $O_2^0 = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2) / \sqrt{3}$ の電荷分布に対応する。同様に、 O_{xy} に対応する最も簡単な電荷分布は、 $+q$ の電荷を $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$ に、 $-q$ を $(\pm a/2, \mp a/2, 0)$ においたときである。局在 f 電子はその電荷分布に注目すると、一般的に四極子モーメントを持つ。これは f 電子の軌道に縮重度があるためであり、有限温度ならば物質によらず四極子モーメントは存在する。しかし、磁気モーメントによる磁気秩序の方が顕著なため、その存在があらわでないことが多い。しかし、ある物質系では四極子モーメントは歪みと結合して、ヤーン・テラー構造相転移を引き起こす。その秩序状態の様子を模式的に図9に示す。例えばCsCl型の立方晶CeAgは4重縮退の Γ_8 が基底状態で2重縮退の Γ_7 が励起状態の場合であり、そのエネルギー間隔は260 K である。 O_2^0 の四極子モーメントにより、15 K で立方晶 ($a = 3.756 \text{ \AA}$) から低対称の正方晶 ($a = 3.739 \text{ \AA}$, $c = 3.811 \text{ \AA}$) への強四極子秩序を伴った構造相転移が起きる。つまり、 O_2^0 は図8から z 軸方向に伸びていて異方的であり、立方晶のCeAgでは z 軸に伸びた正方晶へのヤーン・テラー効果の秩序変数になる。

同様な Γ_8 基底状態を持ち、四極子秩序が発現する物質としてCeB₆がある。四極子-四極子相互作用の結合定数の符号により、四極子秩序はCeAgでは強制的であったが、CeB₆の場合は反強制的である。四極子秩序の発現により4重縮退の Γ_8 は2つのクラマース二重項に分裂する。その結果、このクラマース縮退はCeAg

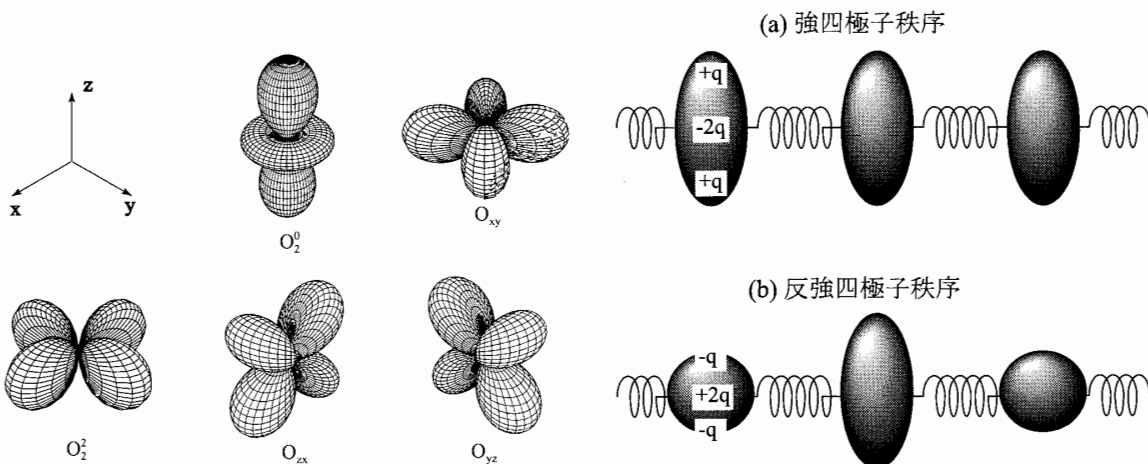


図 8: 四極子モーメントの概略図

図 9: (a) 強四極子秩序、(b) 反強四極子秩序

は 5.0 K で強磁性に、CeB₆ は 2.3 K で反強磁性になることによって解かれる。一般的には、双極子、5 種類の四極子、9 種類の八極子などが磁場下ではその方向に依存して強く混じり合い、CeB₆ では複雑な相を構成する。四極子モーメントは結晶の歪みと結合するので超音波物性や熱膨張係数に強く反映される。

希土類化合物の磁気秩序温度 T_{RKKY} は、次節で述べる RKKY 相互作用により、おおづかみにはドゥ・ジャン係数 $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ に比例する。ところが、例えば RCu₂Si₂ (R: 希土類元素) のネール温度 T_N をドゥ・ジャンプロットすると、PrCu₂Si₂ は大きくずれる。これは RKKY 相互作用以外の何らかの相互作用がはたらいっているためである。超音波による弾性定数の測定の結果、四極子相互作用が著しくはたらいっていることがわかった [3]。

第3章 RKKY 相互作用と近藤効果、そして重い電子系

局在 $4f(5f)$ 電子の波動関数は、 $5s^2 5p^6 (6s^2 6p^6)$ の閉殻の内側にあるので、化合物を構成しても隣の原子の $4f(5f)$ 電子とは重ならず、直接の交換相互作用ははたらかない。しかし $4f(5f)$ 電子は、スピンを持っている伝導電子と相互作用をし、伝導電子を媒介として局在 $4f(5f)$ 磁気モーメント間に間接的な磁気相互作用 (RKKY 相互作用: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) がはたらく。

伝導電子 (c : conduction electron) のスピン s と局在 f 電子のスピン S との相互作用は

$$\mathcal{H}_{cf} = -2J_{cf} s \cdot S \quad (3.1)$$

で表される。ここで、交換相互作用には電子スピン S が関係していて、軌道 L には無関係なため J でなく S で表現される。この相互作用を通じて、スピン S_i と S_j には $-F(2k_F r) S_i S_j$ に比例した交換相互作用がはたらく。ここでフリーデル振動 $F(2k_F r) \sim [-2k_F r \cos(2k_F r) + \sin(2k_F r)] / (2k_F r)^4$ は、 S_i と S_j 間の距離 r とともに振動しながら減衰する。この RKKY 相互作用は、その及ぶ有効距離は長く、符号も強磁性的な $+$ になったり、 $-$ の反強磁性的になったりと変化するので、希土類化合物の磁性には、強磁性、反強磁性、ヘリカル (らせん) 磁性などいろいろな磁気構造が現れる。そのときの磁気秩序温度を T_{RKKY} とすると

$$k_B T_{\text{RKKY}} \sim |J_{cf}|^2 D(E_F) F(2k_F r) (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (3.2)$$

と表される。磁気交換相互作用はスピン S_i と S_j の積に関係していたが、その大きさを良い量子数 J で表現しなおすと $S = (g_J - 1)J$ なので $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ となる。磁気秩序温度はこのドゥ・ジャン係数 $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ に比例することになる。ここで交換相互作用定数 J_{cf} は

$$J_{cf} \sim \frac{|V_{cf}|^2}{E_F - E_f} \quad (3.3)$$

である。 V_{cf} は f 電子と伝導電子の混成の行列要素、 E_F と E_f はそれぞれフェルミエネルギー、 f 電子のエネルギーである。

このような RKKY 相互作用以外に、 f 電子の磁気モーメントが伝導電子のスピンによって打ち消されるような相互作用が低温ではたらく。これを近藤効果と言う。その出発点は通常金属の銅 (Cu) の中にほんのわずかの磁性不純物 (Fe) を加えたとき、電気抵抗が低温で $-\log T$ で増大する現象であり、その現象を近藤が理論的に解明した。実はこの近藤理論は問題の一面を解決したのであり、その背景に電子系の多体効果を含む磁性の基本問題が存在していることが認識されるに至り、その真の解明に約 20 年かかった経緯がある。つまり電気抵抗の $-\log T$ 依存性は、Fe の局在スピンによって伝導電子のスピンが反転されるような散乱効果により説明される。この散乱はフェルミ統計を通じて他の伝導電子の存在が散乱に影響し、多体問題になることに本質がある。基底状態は局在スピンが伝導電子のスピンによって打ち消され、スピン一重項状態が形成される。これは芳田によって解明された。近藤効果から芳田理論に至る解明は文献 [4] を参照されたい。

f 電子系の磁性の基本は上述の RKKY 相互作用である。Gd のキュリー点が 289 K なので、Ce の磁気秩序温度はドゥ・ジャン係数から 5 K となる。ところがある種の反強磁性を示すセリウム化合物 (CeAl₂, CeB₆, CeIn₃)

の電気抵抗を見ると明らかに近藤効果が発現している。CeAl₂ の電気抵抗の温度依存性を例に取れば、約 60 K と 5 K に抵抗のピークがあり、ネール点 3.8 K 以下で急激に減少する。Ce_xLa_{1-x}Al₂ のどの Ce の組成 x でも約 60 K の電気抵抗のピークは変わらない。また電気抵抗の $-\log T$ の傾きはほとんど Ce の濃度 x に依らず同じである。希薄系の Ce_{0.02}La_{0.98}Al₂ の近藤効果が高濃度の CeAl₂ に至るまで保持されている。このことは Ce_xLa_{1-x}Al₂ の磁化率 $\chi = C/(T+\theta_p)$ の θ_p がほとんど濃度に依らず約 30 K であることにも反映されている。

この CeAl₂ の電気抵抗の 2 つの山であるが、結晶場効果が反映した近藤効果による。すなわち、4f 電子の軌道縮退に関係した高い近藤温度 T_K^h と基底状態での真の T_K にそれぞれ対応している。低温での真の近藤温度 T_K は W をバンド幅とすると

$$k_B T_K = \frac{W^2}{\Delta_1 \Delta_2} W e^{-\frac{1}{|J_{cf}| D_c(E_F)}} \quad (3.4)$$

で与えられる。基底二重項以外に他の励起状態も近藤温度に関係していることを示している。一方、高温で考えると、4f 準位は 6 重に縮退しているの、その時の近藤温度 T_K^h は

$$k_B T_K^h = W e^{-\frac{1}{3|J_{cf}| D_c(E_F)}} \quad (3.5)$$

となる。したがって、 $(k_B T_K^h)^3 = \Delta_1 \Delta_2 (k_B T_K)$ の関係がなりたつ [5]。 $T_K = 5$ K と仮定し、結晶場の分裂の大きさ $\Delta_1 = 100$ K と $\Delta_2 = 180$ K を代入すると、 $T_K^h = 45$ K を得る。この温度は約 60 K の抵抗の山に対応する。抵抗の山を示す約 60 K の温度は Ce の濃度 x にほとんど依らないので、結晶場の大きさが濃度に依らないことの反映とも言えよう。

次に局在 f 電子が、伝導電子との近藤効果を通してフェルミ液体としての重い電子系に変貌する過程を、Ce_xLa_{1-x}Cu₆ を通して述べる。Ce_xLa_{1-x}Cu₆ の Ce 1 モル当りの磁化率と磁気比熱係数を図 10(a) と (b) にそれぞれ示す。磁化率は 40 K 以上でキュリー・ワイス則に従い濃度依存性はほとんどなく、有効ボーア磁子数 $2.5 \mu_B$ 、 T_K に対応する常磁性キュリー温度 θ_p は -8 K である。つまり高温では Ce³⁺ の $2.53 \mu_B$ であり、Ce の 4f 電子は局在していて、各 Ce サイトで独立に近藤効果が起きている。1 K 以下では図 10(a) に示すごとく温度依存性はなくなり、一定となる。低温での磁化率の大きさは Ce の濃度 x 依存性があり、 x の増大とともに減少している。

対応する磁気比熱係数を $C_m/T = \{(C_{\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6} - C_{\text{LaCu}_6})/x\}/T$ と定義すると、この量は磁化率の温度依存性と良く対応している。磁気比熱係数は図 10(b) に示すごとく降温とともに増大し、0.1 ~ 0.2 K 以下で一定値となる。 $x = 0.29$ では $2.1 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$ と極めて大きな値となる。つまり、4f 電子の基底状態の二重項による磁気的エントロピーは $R \log 2 (= 5.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$ である。この寄与による磁気比熱 C_m が近藤効果を通して電子比熱 γT に変貌したとする。つまり、 $C_m = \gamma T$ とした電子比熱係数 γ は

$$\int_0^{T_K} (C_m/T) dT = R \log 2 \quad (3.6)$$

つまり

$$\gamma \simeq \frac{R \log 2}{T_K} \simeq \frac{10^4}{T_K} [\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol}] \quad (3.7)$$

と考えられる。 $2.1 \text{ J/(K}^2 \cdot \text{mol)}$ の磁気比熱係数の値は、数 K の小さな近藤温度に対応する。図中の実線で示した不純物系の理論式から近藤温度を求めると、 $T_K = 2.7$ K となる。CeCu₆ では C_m/T は $1.5 \sim$

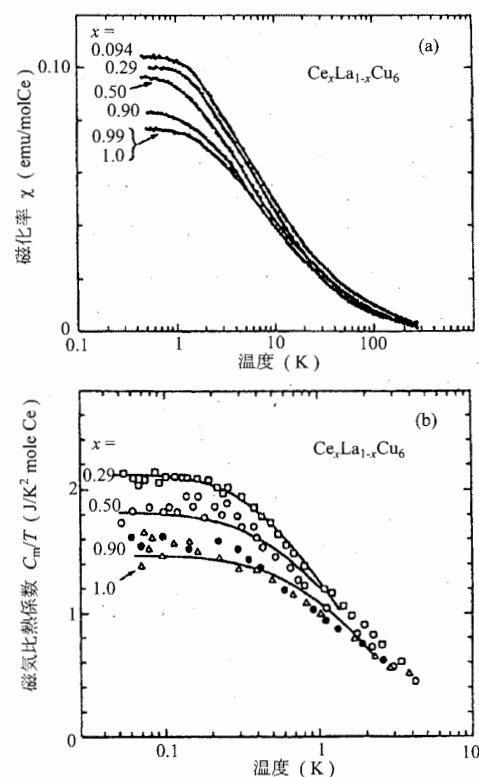


図 10: Ce 1 モルあたりの Ce_xLa_{1-x}Cu₆ の (a) 磁化率と (b) 磁気比熱係数の温度依存性

$1.6 \text{ J}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ であり、以下の議論を考えあわせると、この磁気比熱係数 C_m/T は電子比熱係数 γ とみなして良いことが分かる。局在 $4f$ 電子が伝導電子との近藤効果を通してフェルミ液体としての γ 値の大きな重い電子系に変貌したことを意味している。

希薄系と格子系の違いを最も端的に反映しているのは、図 11 に示す電気抵抗の温度依存性であろう。希薄系の $x = 0.094$ を見ると、 25 K 付近で抵抗極小が見られ、降温とともに抵抗は増大し、約 0.1 K でユニタリティ・リミットと呼ばれる一定値となる。この振舞いは希薄系 (不純物系) 近藤効果の特徴である。この抵抗の温度依存性をスール・長岡の理論式を用いて解析すると $T_K = 3.7 \text{ K}$ を得る。濃度 x の増大とともに残留抵抗値は増大し、 $x = 0.50$ で最大値となり、更に x が増すと残留抵抗値は逆に減少する。つまり格子系に近づく低温での抵抗の振舞いは希薄系と全く異なる。CeCu₆ では約 20 K に抵抗の極大値を持ち、降温とともに減少し、 0.15 K 以下ではフェルミ液体としての T^2 依存性が見られる。希薄系のスール・長岡の式は近似的には $\rho_{\text{mag}} = \rho_{m_0} \{1 - \alpha(T/T_K)^2\}$ にほぼ等しい。一方、重い電子系は $\rho_{\text{mag}} = \rho_{m_0} + AT^2$ である。ここで ρ_{mag} はフォノンによる散乱 ρ_{ph} を全体の電気抵抗から差し引いたものである。通常は磁気的な電気抵抗 $\rho_{\text{mag}} = \rho(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6) - \rho(\text{LaCu}_6)$ とする。

CeCu₆ のように磁気秩序を起こさない Ce 化合物は多数存在する。図 12 は CeCu₆, CeRu₂Si₂, CeSn₃, CeRu₂, 及び UPt₃ の磁化率の温度依存性である。この中で CeCu₆ から CeSn₃ の化合物までは、Ce³⁺ の有効ボーア磁子を持ち、キュリー・ワイス則に従って降温とともに磁化率は増大し、山を持ち、それぞれある温度から一定値となる。磁化率が山を示す温度 $T_{\chi_{\text{max}}}$ がおよそ近藤温度 T_K に対応している。つまり磁気秩序はなく、各セリウム原子の磁気モーメントは消失して大きな値を持つパウリ常磁性に変貌したと考えることができる。このパウリ常磁性磁化率 $\chi(0)$ は電子比熱係数 γ とウィルソン比で結びつけられる。すなわち

$$R_W = \frac{\chi}{\gamma} \frac{4\pi^2 k_B^2}{3(g_J \mu_B)^2} \quad (3.8)$$

で与えられる。 f 電子系の化合物のウィルソン比 R_W は、電子相関のない $R_W = 1$ でなく、 $R_W = 2$ に近い値をとる。近藤効果によって低温で重い電子系を形成することになるが、低温の電気抵抗にも反映される。すなわち、電気抵抗の多体効果に由来する AT^2 の係数 A は γ^2 に比例する。図 13 は f 電子系を含む各種の化合物の A と γ の関係、すなわち門脇・ウッズプロットである。Ce や U 化合物はほぼ門脇・ウッズプロット $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cmK}^{-2} / (\text{mJ} \cdot \text{K}^{-2} \text{mol}^{-1})^2$ に従っている [6]。しかし、すべての物質がこれに従う訳ではなく、例えば Yb 化合物はこのプロットからずれる [7]。図 13 には YbT₂Zn₂₀ (T : Co, Rh, Ir) の例

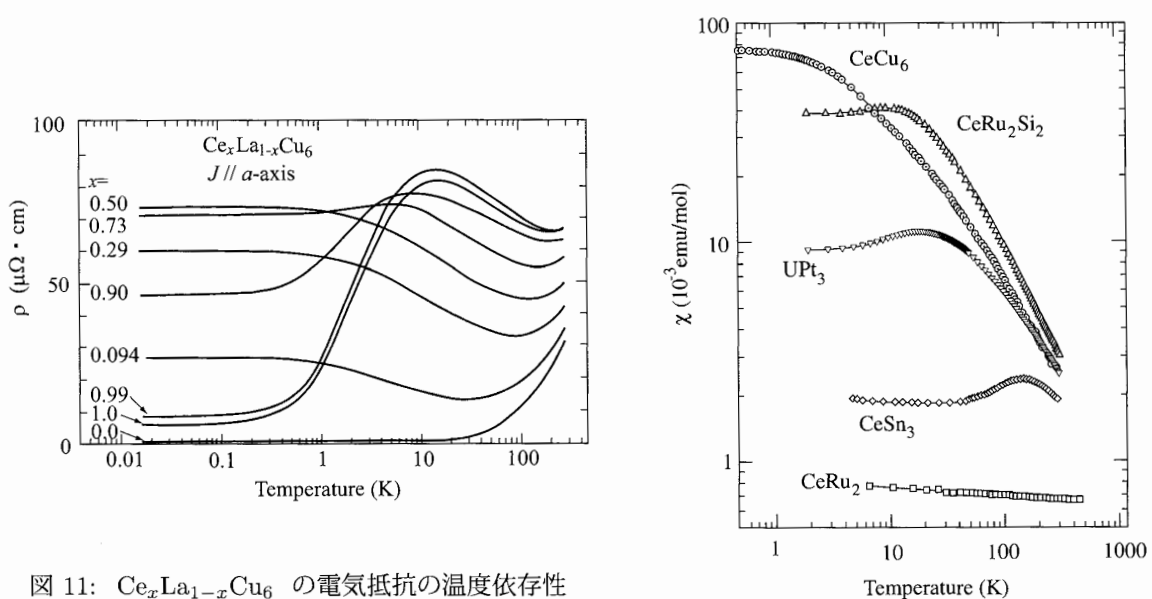


図 11: $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ の電気抵抗の温度依存性

図 12: Ce 化合物と U 化合物の磁化率

を示すが、 $N = 4$ の理論曲線が合うように思える。 f 電子の結晶場の基底二重項が伝導電子に変貌したのではなく、次の励起状態も合わせて、すなわち 4 重縮退した ($N = 4$) 電子系が関与していることを意味している。なお、 T_K がおよそ 50 K 以上の Ce や Yb 化合物は、価数揺動化合物、ウラン化合物ではスピン揺動化合物と呼ばれることが多い。

大きな電子比熱係数 γ は大きなパウリ常磁性磁化率 $\chi(0)$ 及び電気抵抗の \sqrt{A} に結びついている。これらは相互作用する電子系のフェルミ液体としての性質である。

近藤温度 T_K が小さいほど、外部からの圧力や磁場で電子状態を変えられることを意味する。つまり、 $k_B T_K$ のエネルギーに相当する磁場のエネルギー $\mu_B H$ を重い電子系に加えたらどうなるのかという素朴な疑問が生じるであろう。図 14(a) は CeRu_2Si_2 , UPt_3 の低温での磁化曲線である。磁化がそれぞれ $H_m = 77$ と 200 kOe で段階的に増大するメタ磁性転移が生じている。 T_K は磁化率が極大を示す温度 $T_{\chi_{\max}}$ に相当するので、 $T_{\chi_{\max}}$ とメタ磁性を示す磁場 H_m の関係を求めたのが図 14(b) である [8]。現在のところ、 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ が $T_{\chi_{\max}} = 0.32$ K で $H_m \simeq 6$ kOe の重い電子系 ($\gamma = 8000$ mJ/K²·mol) であることを示している。この広い温度と磁場から H_m (kOe) = 15 $T_{\chi_{\max}}$ (K) の関係式が実験的に決定された。この式は $\mu_B H_m = k_B T_{\chi_{\max}}$ を意味している。メタ磁性で電子状態はどう変化するのかはのちに $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ を通して第 5 章で紹介する。

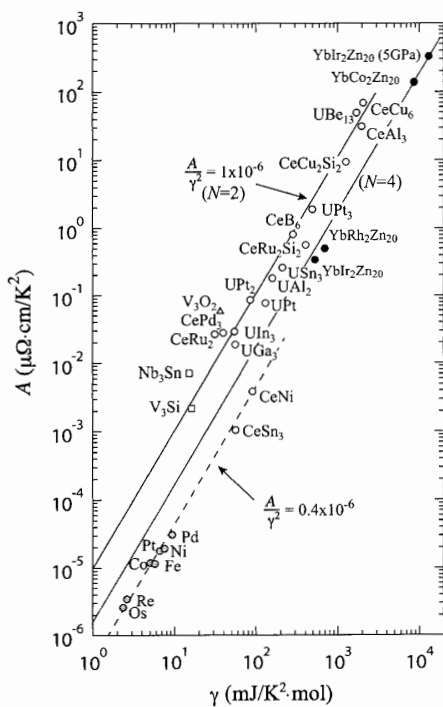


図 13: 門脇ウッズプロット ($N = 2$) と拡張されたプロット

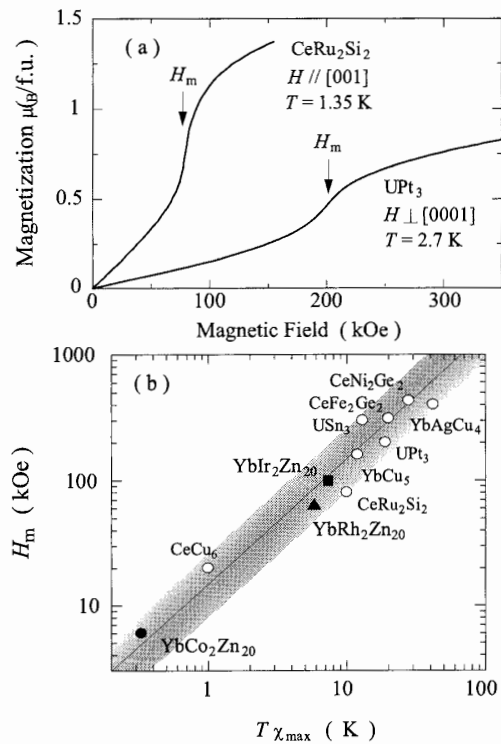


図 14: (a) CeRu_2Si_2 と UPt_3 の磁化、(b) $T_{\chi_{\max}}$ と H_m の関係

第4章 希土類・アクチノイド化合物の純良単結晶育成

純良な単結晶は物性物理学の解明には不可欠である。一般には純良単結晶育成は難しい。よくわかっている 2 元相図の場合でもほかの化合物が不純物として混入する。例えば、 CeSn_3 に Ce_2Sn_5 が不純物として混入したりする。ラウエパターンや電気抵抗値から純良な CeCu_6 の単結晶と思えても、詳細な構造解析をしてみると、サブグレインが存在し、そのグレイン境界に Cu の単結晶が析出していたりする。層状化合物では、種層にわずかなずれが生じたり、不純物が層間に侵入したりする場合もある。また、希土類・アクチノ

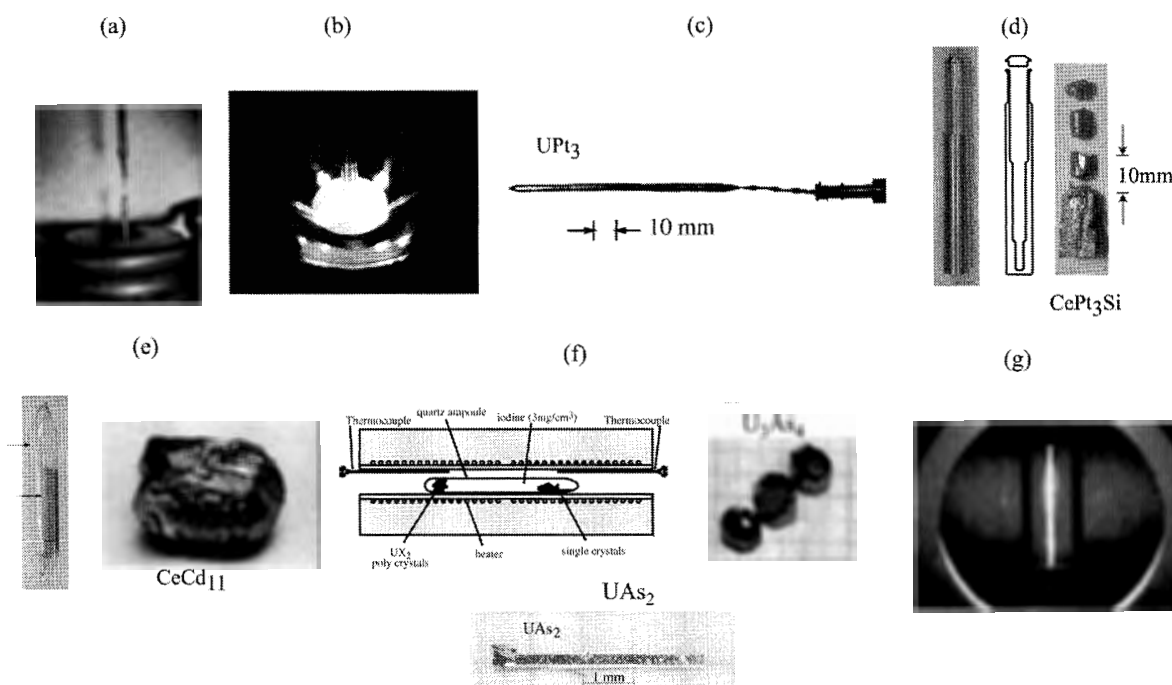


図 15: 希土類・アクチノイド化合物の純良単結晶と育成方法

イド化合物はガスの吸蔵材料なので、育成雰囲気中に酸素が存在すると CeO_2 や UO_2 などとなって単結晶中に混入する。希土類・アクチノイドは石英ガラスやアルミナるつぼとよく反応するので、目的とする化合物育成の温度と育成時間が重要である。通常は化合物の原材料の温度と蒸気圧に応じて、単結晶育成には開放型か密閉型に分類される。それぞれの代表例としてチョコラルスキー（引き上げ）法とフラックス法がある。その他の育成法も含め特徴を概説する。

[a] チョコラルスキー法

希土類化合物の中で軽希土類 ($\text{La} \sim \text{Gd}$) は引き上げ法が可能である。中でも Ce 及び U 化合物は重い電子系の物理の主役となる興味ある物性を示すが、 Ce (融点 800°C) と U (1100°C) は融点が適当で、何よりも蒸気圧が全く問題にならないことは幸運といえよう。タングステンるつぼが使えて、化合物の融点が 1500°C 以下の時は高周波炉が良い。水冷ステンレス製のチャンバーの中に、図 15(a) のワーキングコイルがあり、その中に保温材が入り、さらにその中に、例えばタングステンるつぼがセットされる。タングステンるつぼの時は高周波損失によりるつぼ自身が発熱体となる。そのため、引き上げによって原材料が減少しても温度は変化せず、単結晶育成が比較的容易である。図 15(a) は CeCu_6 の単結晶育成の場合であり、種結晶を 1 分間に 5 回転、一時間に 10mm のスピードで引き上げ、ネッキングにより単結晶化を促す。次に融点が 1500°C を超えるときは、カーボンヒーターを用いれば、高周波炉でも可能である。タングステンやボロンナイトライド (BN) などのるつぼが考えられるが、多くの場合、融体がるつぼと反応し適当でない。このときは、図 15(b) に示すように水冷された銅のハースに原材料をセットし、四方からアークをとばすテトラ・アーク溶解引き上げ法が良い。図 15(c) に示す UPt_3 (融点 1700°C) はこの方法で単結晶が育成された。

[b] ブリッジマン・フローティングゾーン・ゾーンメルティング法

多結晶体や粉末の焼結体の細長い棒を準備し、高周波炉の時は、幅の狭い数ターンのワーキングコイルで、あるいは、遠赤外線を集光させて試料棒の一部を融かし、試料棒を移動させて単結晶化を促す。試料棒が垂直にセットされている時をフローティングゾーン法と呼ぶ。水平にセットされていると、ゾーンメ

ルティング法と呼ばれる。通常はアルゴンガス雰囲気の開放型であるが、Yb 化合物などのような蒸気圧の高い場合には、図 15(d) に示すようなモリブデン (融点 2600 °C) やタングステン (融点 3400 °C) の中に原材料を封入して炉の温度勾配を利用するか、あるいはるつぼを移動させて単結晶化を促す。このときはブリッジマン法と呼ぶことが多い。図 15(d) に示するつぼの細いところから大きな方向に向かって融体がゆっくりと固化するようにする。モリブデンやタングステンのるつぼのふたの封入には前述のテトラ・アーク溶解炉で行うことができる。

[c] フラックス法

低融点のフラックスに化合物の原材料を融かし込み、温度を降下させつつ、化合物を析出させる方法をフラックス法という。希土類・ウラン化合物では、Zn (融点 420 °C)、Cd (融点 320 °C)、Al (融点 660 °C)、Ga (融点 30 °C)、In (融点 150 °C)、Sn (融点 230 °C)、Bi (融点 270 °C)、Pb (融点 330 °C) 等がフラックス材料である。例えば CeCd_{11} の単結晶育成しようとしたとき、Cd の融点は 320 °C と低いので、Cd 自身を過剰に加えてフラックスとして、例えば $\text{Ce} : \text{Cd} = 4 : 96$ の組成で Ce と Cd をアルミナるつぼに入れ、石英管に封入し、600 °C から 2 週間ぐらいかけて徐冷すると、15(e) に示す大きな単結晶が育成される。過剰の Cd は遠心分離器で取り除くことができる。このフラックス法というのは装置が安価でかつ手作りも可能なので、容易にできる利点がある。3 元系化合物育成の時、自己フラックスでないときは 4 元素となるので、何かができる楽しみがある。それを楽しみととらえ、組成分析・構造解析を進めることになる。誰にでも育成可能であるが、経験が必要で奥がとても深い。

[d] 気相成長法

これは P, As, S, Se, Te などの蒸気圧の特に高い元素を含む化合物に対して有効である。例えば U_3As_4 , UAs_2 などの単結晶を育成するときに使われる。始めに温度勾配のないところで、例えば、U の小さな塊と過剰な As、及びヨウ素 (I_2) を石英管に封入し、1~2 週間ぐらいかけて 950 °C まで加熱させると U_3As_4 の粉末ができる。それを図 15(f) に示す温度勾配のついた電気炉に入れ、原料は低温端 (925 °C) に置くと、ヨウ素がキャリアガスとして働き、高温端 (975 °C) に U_3As_4 の単結晶が育成される。これがケミカル・トランスポート法ともいわれるゆえんである。キャリアガスとしてヨウ素やブロム (Br_2) 等が用いられる。ウラン化合物では高温端で単結晶が育成されるが、化合物によっては低温端で成長する場合もあり、化合物に依存する。

[e] エレクトロ・トランスポート法

超高真空 (10^{-9} torr) 中で、金属棒に 30 A ぐらいの大電流を流して、金属自身のジュール熱によって融点直下で加熱すると、単体金属では単結晶化が可能である。例えば、ウランの原材料で行うと、単結晶化はできないが、純良化が促進される。購入したウランには約 40 ppm の Fe が含まれるが、ウラン棒の中心では 2 ppm に減少している。不純物によって減少の様子は異なるが、蒸気圧の高いものは超高真空なので飛んで行ってなくなるし、棒の中央と端とで 200 °C の温度差があるので、不純物が低温端に拡散する。また、大電流が流れるというのは極めて多量の電子が移動することなので、それによってアノード端に不純物がはき寄せられる効果もある。例えば UPt_3 や URu_2Si_2 の引き上げられた単結晶をエレクトロ・トランスポート法で加熱すると、純良度が促進される。図 15(g) は図 15(c) の UPt_3 単結晶に超高真空中で大電流を流している様子である。

第5章 電子状態を変える圧力効果

新しい物質を開発するのとはほとんど同じことが圧力で達成できる。試料を加圧することによって、磁気秩序を持つ Ce の近藤物質を磁気秩序を持たない近藤格子系へと制御することが可能である。つまり、RKKY 相互作用と近藤効果の大きさを外部からの加圧によって制御することができる。この考え方は、図 16(a) に示すドニアックの相図に反映されている。 $J_{ef}D(\epsilon_F)$ が小さい領域では T_{RKKY} の方が T_K よりも大きく、系は

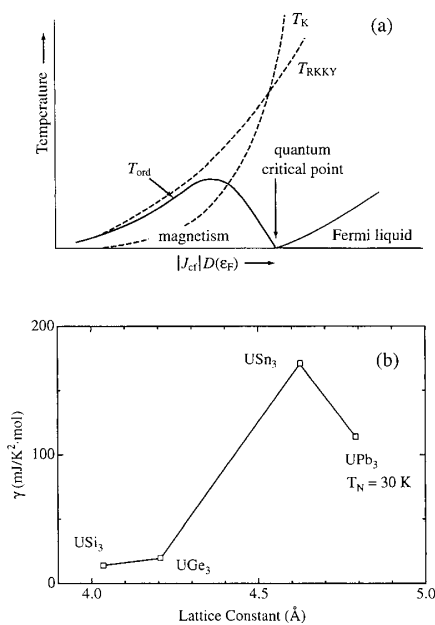


図 16: (a) ドニアックの相図と (b) UX_3 の格子定数と γ 値の関係

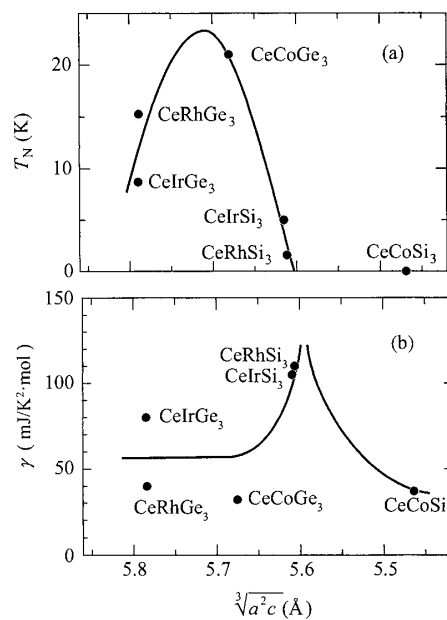


図 17: $CeTX_3$ の (a) ネール点 T_N と (b) γ 値の格子定数依存性

低温で磁気秩序を形成した方が安定である。一方、 $J_{cf}D(\epsilon_F)$ が大きくなると T_K は T_{RKKY} とほぼ等しくなり、その付近で磁気秩序は抑制されある臨界点で磁気秩序状態から非磁性状態へのクロスオーバーが起きる。

$CeCu_2Si_2$ は超伝導 ($T_{sc} = 0.6$ K) を示す典型的な近藤物質である。この $CeCu_2Si_2$ と同じ結晶構造を持つ反強磁性体 $CeCu_2Ge_2$ (ネール点 $T_N = 4$ K) に加圧を行うとネール点 4 K は 7 GPa で 2 K に減少し、超伝導となる。10.1 GPa の加圧下での電気抵抗から決定した 0 K での上部臨界磁場は 20 kOe であり、この値は重い電子系の超伝導体 $CeCu_2Si_2$ とほとんど同じである。加圧により反強磁性体から超伝導体になった物質は、他に $CePd_2Si_2$ ($T_N = 10$ K, 超伝導にするための最低の圧力 $P_c = 2.7$ GPa, 超伝導転移温度 $T_{sc} = 0.5$ K) など、現在では 20 種類に及ぶ。

ドニアックの相図を別の観点から見直してみる。図 16(b) は立方晶の UX_3 (X: Si, Ge, Sn, Pb) の格子定数 a 値と電子比熱係数 γ の関係を示している。反強磁性体の UPb_3 ($T_N = 30$ K) を加圧すると、比較的重い電子系の USn_3 になり、さらに加圧すると、 UGe_3 、そして USi_3 になることを示唆している。あるいは、格子定数と磁気秩序温度をプロットした、いわゆるヒル・プロット の考え方に従えば、U 間の距離が短いと、 $5f$ 電子は幅の広いバンドを形成して非磁性の状態になる。ところが、U 間の距離をだんだん引き離していくと、電子相関が強まって、やがて磁気秩序化する。磁気秩序寸前の電子状態こそが量子臨界点の電子状態である。図 16(b) では USn_3 と UPb_3 の間に量子臨界点があることになる。

同様に正方晶 $CeTX_3$ (T: Co, Rh, Ir, X: Si, Ge) の格子定数とネール点及び γ 値をプロットしたのが図 17(a) である。ここで、ドニアックの相図に合うように、平均の格子定数は左から右に減少するようにしている。 $CeTX_3$ のネール点は、 $CeRhSi_3$ 付近でゼロに近づき、 γ 値は著しく大きくなる。事実、 $CeRhSi_3$ や $CeIrSi_3$ で

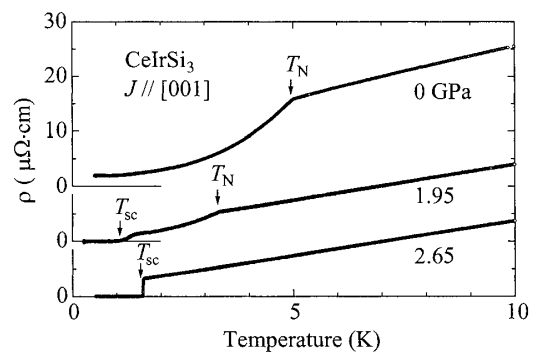


図 18: $CeIrSi_3$ の圧力下での電気抵抗の温度依存性

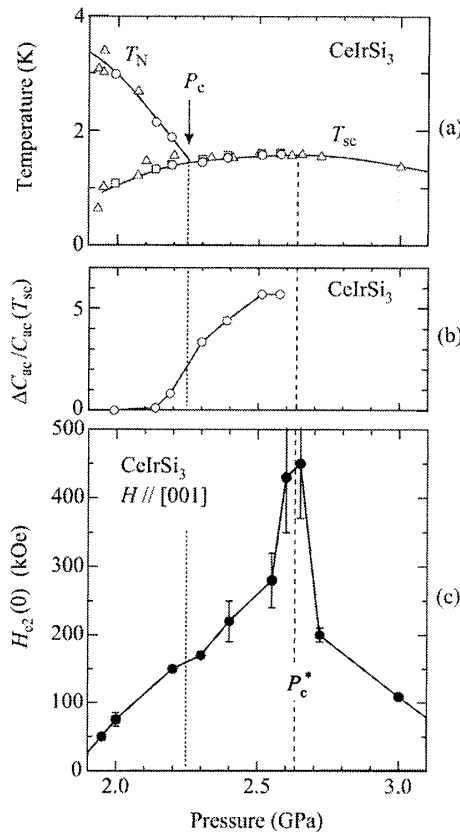


図 19: CeIrSi₃ における (a) ネール点 T_N と超伝導転移温度 T_{sc} と (b) 超伝導転移温度における比熱の
とび、及び (c) 上部臨界磁場 H_{c2} の圧力依存性

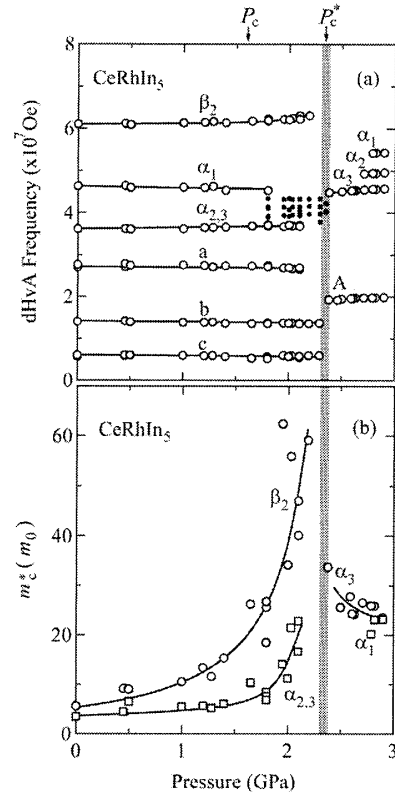


図 20: CeRhIn₅ における (a) dHvA 振動数と (b) サイクロトロン有効質量 m_c^* の圧力依存性

は約 2 GPa でネール点がゼロになるが、CeCoGe₃ では 6 GPa、CeIrGe₃ では 23 GPa が必要である。

図 18 は CeIrSi₃ における圧力下の電気抵抗の温度依存性である。常圧 $P = 0$ GPa では $T_N = 5$ K から反強磁性秩序に伴い急激に電気抵抗が減少する。 $P = 1.95$ GPa ではネール点は $T_N = 3.2$ K に減少し、 $T_{sc} \simeq 1$ K で電気抵抗はゼロとなる。 $P = 2.65$ GPa では反強磁性秩序は見出されず、 $T_{sc} = 2.6$ K 以下で超伝導状態となる。特徴的なことは約 18 K 以下から電気抵抗がフェルミ液体における T^2 ではなく、 T に比例して減少することである。磁場中での電気抵抗と ac 比熱から求めた反強磁性と超伝導の相図を図 19(a) に示す。2.3 GPa 以上において磁場がゼロのときは、反強磁性は消失し、超伝導状態のみであるが、磁場を印加すると反強磁性が誘起される。 $P_c^* \simeq 2.63$ GPa では、超伝導転移温度 $T_{sc} = 1.6$ K と一番高く、かつ、図 19(c) に示すように、 $H // [001]$ での超伝導上部臨界磁場 $H_{c2}(0) \simeq 450$ kOe と最も大きな値となる。このような著しく大きな H_{c2} は、この物質の正方晶の $[001]$ 方向に沿って結晶の反転対称性がないことに由来する重い電子系の超伝導に関係しており、次節で述べる [9]。

ネール点 $T_N = 3.8$ K で $0.8\mu_B/\text{Ce}$ の磁気モーメントを持つ反強磁性体 CeRhIn₅ の例を次に述べる。正方晶の CeRhIn₅ のフェルミ面の形状は、 $4f$ 電子を持たない LaRhIn₅ によく似ており、凹凸のある二種類のシリンダー (ブランチ α_i と β_i) 状フェルミ面で構成される。ここで、図 20(a) の縦軸の dHvA 振動数 $F = (c\hbar S_F/2\pi e)$ はフェルミ面の極値断面積 S_F に対応し、磁場強度で表現されている。図 20 に示すように、圧力を加えても $P_c^* = 2.4$ GPa までは変化しないが、 $P > P_c^*$ で著しく変化する。 $P > P_c^*$ でのフェルミ面の大きさは、 $4f$ 電子が遍歴している CeCoIn₅ の極値断面積に等しい。つまり、CeRhIn₅ の電子状態は局在性の強い電子状態から遍歴 $4f$ 電子系へと $P_c^* \simeq 2.4$ GPa で変化することを示している。しかも $P_c^* \simeq 2.4$ GPa で突然起こることは一次相転移であることを示唆している。図 20(b) に示されているように、各ブランチのサイクロ

トロン質量は $P_c^* \simeq 2.4$ GPa に向かって発散的に増大している。この $P_c^* \simeq 2.4$ GPa 付近の重い電子状態で CeRhIn_5 は超伝導状態になる [10]。

もう一つの例を示そう。圧力を加えると、Ce や U 化合物の磁気秩序温度 T_{mag} はやがては減少し、 $P \rightarrow P_c$ で $T_{\text{mag}} \rightarrow 0$ となることは前述の通りである。しかし、Yb 化合物はその逆である。図 21 は磁気秩序を持たない立方晶 $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ の圧力・磁場中での 1K 以下の電気抵抗 $\rho = \rho_0 + AT^2$ から求めた A 値の磁場依存性である。 $P = 0$ GPa の約 100 kOe の A 値の山は、メタ磁性転移 $H_m = 97$ kOe に対応する。圧力とともに転移磁場 H_m は低磁場側にシフトし、 $P = 5.0$ GPa では $H_m = 4$ kOe となり、 $P = 5.5$ GPa では山は消失する。注目したいことは $H = 0$ での A 値は $P = 0$ GPa に比べて 3 桁ほど上昇していることである [8]。

量子臨界点近傍の磁気秩序を持たない Yb 化合物は、降温とともに結晶は収縮するが、 T_K 以下の重い電子状態に変貌すると、体積は膨張する。Yb 化合物は Ce 化合物と同様、基底状態はクラマース二重項である。したがって、近藤効果が起きなければ磁気秩序するはずであるが、近藤効果によって量子臨界点を挟んで磁気秩序側から非磁性側に電子状態が変化する。それが結晶の低温での膨張なので、圧力で結晶を圧縮するということは、低温で磁気秩序を持たない電子状態の $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ は、圧力の増加とともに量子臨界点に向かい、やがては磁気秩序状態になることを示している。その臨界圧力が $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ では $P_c \simeq 5.2$ GPa であり、 A 値から $P = 5.0$ GPa の電子状態は図 13 に示すように $10 \text{ J}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ を超えるスーパーヘビー級の重い電子状態が実現していることになる。ただし、このスーパーヘビー級の重い電子状態も磁場の増大とともに著しく減少することを図 21 は示している。

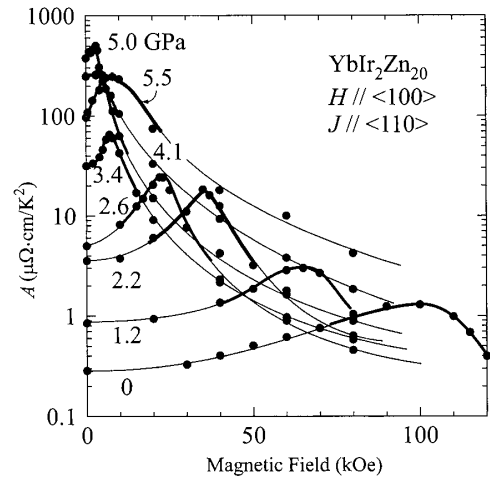


図 21: $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ の圧力下における A 値の磁場依存性

第 6 章 超伝導の基本的性質と異方的超伝導

重い電子系の超伝導や銅酸化物高温超伝導が発見される以前に知られていた超伝導は、すべて BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) 型の超伝導である。BCS 理論には 2 つの基本原則がある。まず、対形成の機構として、電子・格子相互作用を通じてクーパ対 (2 個の電子対) の間でフォノンのやりとりをすることによって実効的な引力が生じるとする。第二に、その引力によって形成されたクーパ対はスピナー重項で相対角運動量がゼロの状態である。つまり一方の電子のスピナー上向きスピナー↑で運動量が \mathbf{k} とすると、他方は $(-\mathbf{k}, \downarrow)$ となる。このような考えに基づく BCS 理論は、揺らぎを除いて、超伝導のほとんどすべての現象を説明する。したがって BCS 理論の出現以降、超伝導は物理学の中で比較的良く理解された分野と考えられてきた。

重い電子系の超伝導や高温超伝導体の発見は、こうした認識に再考を迫るものとなった。その根本的理由は、フォノンを媒介とする引力がクーパ対を形成する電子間の強い斥力に打ち勝つことが難しいことによる。つまり、クーパ対を形成する電子は上述の重い電子系である。重い電子系の起源は f 電子の強いクーロン斥力にある。クーロン斥力の効果は、大きな有効質量に反映されるばかりでなく、電子間の有効相互作用もやはり斥力になっている。このような強い斥力にもかかわらずクーパ対を形成するためには、電子対がスピナー重項の s 波状態とは異なる対称性を持つ必要がある。そのためには、引力の機構も電子・格子相互作用でない可能性が高い。

以下では単純化した非 BCS の異方的超伝導について考えよう。電子対の波動関数は 2 個の電子の軌道部分 $\psi(r_1, r_2)$ とスピナー部分 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ の積として

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \psi(r_1, r_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (6.1)$$

と表わされる。電子の上向きスピンを \uparrow , 下向きスピンを \downarrow とすれば, 波動関数のスピン部分 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ は全スピンが $S = 0$ の対状態 (スピン一重項)

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2)^{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (6.2)$$

と, 全スピンが $S = 1$ の対状態 (スピン三重項)

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2)^{S=1} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & : S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & : S_z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & : S_z = -1 \end{cases} \quad (6.3)$$

に分類される。

一方, 軌道部分 $\psi(r_1, r_2)$ は 2 個の電子の平面波の重ね合せであり

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} A e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \quad (6.4)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{K} \cdot \mathbf{R})} \quad (6.5)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.6)$$

となる。ここで 2 電子の重心座標を $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$, 重心の運動量を $\hbar\mathbf{K} = \hbar(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ とおき, 相対座標を $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, 相対運動量を $\hbar\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)/2$ とおく。式 (6.6) は電子対の重心運動量 $\hbar\mathbf{K}$ がゼロの場合である。この波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

のシュレディンガー方程式を解くことになる。水素原子のシュレディンガー方程式のごとく, ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が中心力であれば, $\psi(\mathbf{r})$ は極座標 (r, θ, ϕ) で

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (6.8)$$

と動径成分 $R_{n\ell}(r)$ と球面調和関数で表される角変数成分 $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ で表現される。電子対の軌道部分は $\ell = 0$ (s 波), $\ell = 1$ (p 波), $\ell = 2$ (d 波), $\ell = 3$ (f 波) ... の状態が可能である。 ℓ が偶数 ($0, 2, \dots$) の軌道に対して, 図 22(a) と (b) に示すように波動関数 $\Psi(r)$ は対称になり, これを偶パリティと呼ぶ。一方, ℓ が奇数 ($1, 3, \dots$) の軌道の場合には, 図 22(c) に示すように, 左右逆で中央で折り返しても重ならない反対称となり, 奇パリティと呼ぶ。2 個の電子の入れ換えに対して Ψ は反対称でなければならないことから, 軌道が偶パリティの

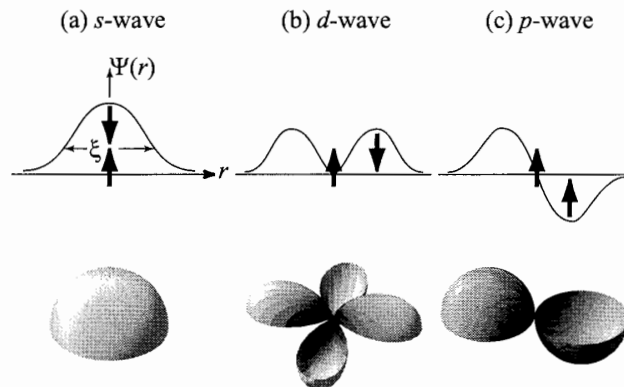


図 22: (a) s 波, (b) d 波, (c) p 波クーパ対の超伝導秩序パラメータ

ときはスピンは反対称 (スピン一重項) となり, 軌道が奇パリティのときはスピンは対称の三重項スピン, 例えば $|\uparrow\uparrow\rangle$ となる。これまでの超伝導体は BCS 理論に従う s 波であった。つまり, 例えば上向きスピンの電子 (\mathbf{k}, \uparrow) が原点に存在するとき, 対をなす相手の下向きスピンを持つ電子 $(-\mathbf{k}, \downarrow)$ は球対称の拡がりで分布し, 主として原点付近を占める。拡がりの大きさがコヒーレンス長 ξ である (図 22(a) 参照)。酸化物高温超伝導体での d 波は図 22(b) に示すように, スピンの向きは s 波と同じであるが, 相手の電子は原点付近を占めることができず, 離れた位置に存在する。

次に, 電子対のエネルギー状態を考えよう。常伝導状態の金属は, 図 23(a) に示すように k 空間でフェルミ波数 k_F まで電子で満たされている。波数 k_F での電子のエネルギーがフェルミエネルギー E_F である。 s 波の BCS 理論では, $|E_k - E_F| < \hbar\omega_D$ のエネルギー状態にあるすべての電子対 $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ に格子振動 (フォノン, ω_D はデバイ振動数) を介した引力の相互作用 $-V_0 (V_0 > 0)$ がはたらき, 超伝導状態になる。超伝導状態は Δ だけもとの状態よりエネルギーが落ち込み, 電子対を形成しない準粒子の励起状態とは 2Δ のエネルギーがへだてられる (図 23(b) 参照)。一般的にはエネルギーギャップは

$$\Delta(k) = \Delta_0 \sum_m \lambda_m Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (6.9)$$

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{D(E_F)V_\ell}\right) \quad (6.10)$$

と表わされる。ここで V_ℓ はポテンシャル $V(r)$ のフーリエ成分から導出される量である。 $\ell = 0$ の $-V_0$ は上述の BCS の引力に対応する。 $\ell \neq 0$ の場合, 秩序パラメータはスピンの 3 成分と軌道 ($m = -1, 0, 1$) の 3 成分, 従って $3 \times 3 = 9$ 個の成分で与えられ, 多様な状態が可能となる。特徴的なことは, 式 (6.9) から分かるように s 波では図 22(b) に示すような $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$ のための一様な超伝導ギャップを持つが, $\ell \neq 0$ のとき

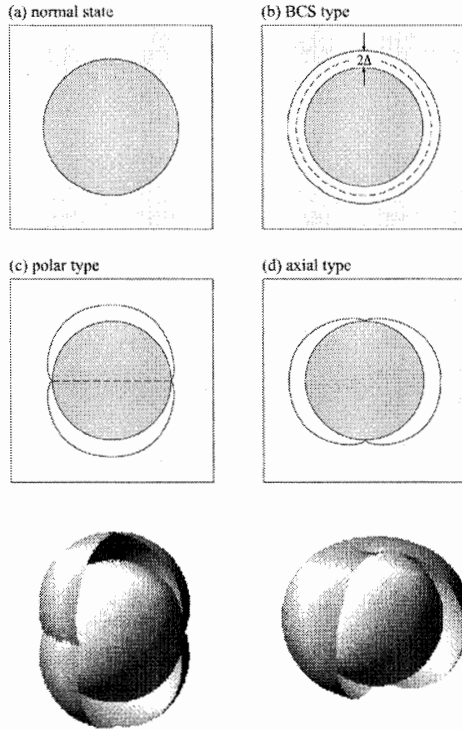


図 23: BCS, polar, axial 型におけるエネルギーギャップの様子

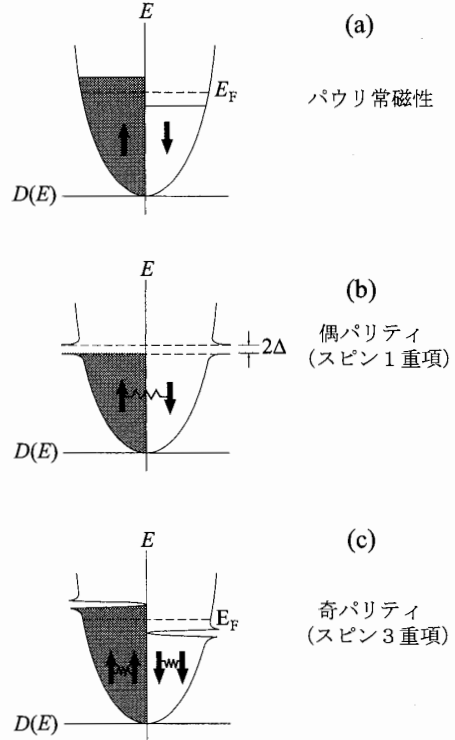


図 24: 磁場を印加した時の常伝導と超伝導状態での上向きスピンと下向きスピンの状態密度

はギャップにノードが出現する。例えば $\ell = 1, m = 0$ では $Y_1^0 = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$ のため、ギャップは

$$\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos \theta \quad (6.11)$$

となり、図 23(c) に示すような赤道 ($\theta = \pi/2$) の線上でギャップが消失する。これをポーラー (polar) 型と呼ぶ。あるいは $\ell = 1, m = 1$ では対形成は $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \uparrow), (\mathbf{k} \downarrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ であり、ギャップは

$$\Delta(\theta) = \Delta_0 \sin \theta e^{i\phi} \quad (6.12)$$

となり、図 23(d) に示すようにフェルミ面上の極でギャップが消失する。これをアキシアル (axial) 型と言う。このように、 $\ell \neq 0$ のときは必ずギャップにノードが生じることから異方的超伝導体と呼ぶことが多い。

超伝導ギャップにノードが生じると、比熱 C 、NMR の縦緩和率 T_1^{-1} などの温度依存性は、 $e^{-\Delta/k_B T}$ の指数関数から温度のべき乗則となる。すなわち、導出過程は省略するが

$$C \sim T^2 \quad (\text{ポーラー型}) \quad (6.13a)$$

$$\sim T^3 \quad (\text{アキシアル型}) \quad (6.13b)$$

あるいは

$$T_1^{-1} \sim T^3 \quad (\text{ポーラー型}) \quad (6.14a)$$

$$\sim T^5 \quad (\text{アキシアル型}) \quad (6.14b)$$

となる。

このような物理量の温度依存性からは、 s 波でないことは分かっても p 波 (スピン三重項, 奇パリティ) なのか d 波 (スピン一重項, 偶パリティ) なのかを区別することはできない。それを明らかにするためにはスピン磁化率 χ_s を測定することである。スピン磁化率とは、電子対のスピンが外部から印加する磁場によるゼーマン効果によって分極することによって生じるスピンの磁化率である。常伝導状態では図 24(a) に示すパウリ常磁性 χ_n に相当する。超伝導状態では、 s 波と d 波のスピン一重項の場合、電子対自身が互いにスピンを打ち消し合っているので、スピン磁化率への寄与はない (図 24(b) 参照)。従って超伝導状態の有限温度での χ_s は、熱的に励起された準粒子によるので、 s 波の場合は芳田関数に従って指数関数で減少し、0 K でゼロとなる。すなわち

$$\frac{\chi_s}{\chi_n} = \left(\frac{2\pi\Delta}{k_B T} \right)^{1/2} e^{-\Delta/k_B T} \quad (T \ll T_c) \quad (6.15)$$

である。 d 波の場合もポーラー型は T で、アキシアル型は T^2 で減少し、0 K でゼロになることが理論的に導出される。

一方、スピン三重項では、スピン・軌道相互作用が弱いから強いかで結果が異なる。弱いと、スピン対 ($\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$) は常伝導状態と同じように、比較的自由に外部磁場に応答できるため、図 24(c) に示すごとく超伝導状態でもスピン分極が起こり、スピン磁化率は常伝導状態の磁化率と同じである ($\chi_s = \chi_n$)。ところが、スピン・軌道相互作用が大きいと、電子対のスピンの向きは結晶の特定の方向に固定されるので、磁場方向によって χ_s が温度に対して不変な場合と、降温と共に減少して 0 K でゼロになる場合とがある。

パリティを決定した研究として、重い電子系化合物の UPt_3 では ^{195}Pt 核の核磁気共鳴 (NMR) の共鳴が起きる磁場が示すシフト、いわゆるナイトシフトからスピン磁化率を求めた。 $H // [11\bar{2}0]$ と $H // [0001]$ に対するナイトシフト K のさまざまな磁場下での温度依存性である。ナイトシフトはスピン磁化率 χ_s に比例する量である。六方晶の基底面に平行な $[11\bar{2}0]$ 方向と垂直な $[0001]$ 方向の両方に対して $T < T_c$ で変化がないことが明らかにされた。すなわち、スピン・軌道相互作用は比較的弱く、たとえ電子対のスピンの配向が結晶軸に固定されていても、約 4 kOe 以上の外部磁場に対して平行になるようにスピン軸は動くことができると思われる [4]。

次に UPd_2Al_3 の d 波超伝導の対形成機構に関する磁気励起について述べよう。 UPd_2Al_3 は六方晶の結晶構造をとり、ネール点が 14.5 K で $0.85\mu_B/\text{U}$ の磁気モーメントを持つ反強磁性体である。この磁気モーメント

は基底面の $[11\bar{2}0]$ 方向を向き, $[0001]$ 方向に反強磁性的に配列する。したがって磁気散乱ベクトルは $(0,0,0.5)$ である。このような反強磁性状態の下で, 温度を降下させると 2 K 以下で超伝導となる。NMR の縦緩和率の温度依存性から超伝導ギャップにはポーラー型のノードを持ち, NMR のナイトシフトから d 波超伝導であることが明らかにされている。反強磁性モード $Q = (0,0,0.5)$ のピーク強度が, $T_c \simeq 2$ K 以下で少しずつ減少し, 0.4 K では 2 K の強度と比較して約 1% 減少する。超伝導の上部臨界磁場 $H_{c2}(\simeq 3\text{T})$ 以上の磁場を印加すると, この減少はなくなることから超伝導と磁性とが互いに関係し合っている。更に興味深いのは, $Q = (0,0,0.5)$ の中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化であり, T_c 以下で低エネルギー領域に励起スペクトルが発達し, 0.4 K では 0.4 meV にその中心を持つ。超伝導に関係する磁気励起のギャップが形成されたことを意味するだろう。BCS 超伝導のフォノンに代わって, d 波超伝導の対形成に直接結びついた磁気励起が発見された可能性は大である [11, 12]。

この十年間の重い電子系超伝導の発展は

- (1) 反強磁性の電子相関と相性の良い超伝導 (CeCoIn₅, CeRhIn₅, NpPd₅Al₂, PuCoGa₅)
- (2) 強磁性の電子相関と相性の良い超伝導 (UGe₂, UIr, URhGe, UCoGe)
- (3) 多極子・非調和振動に関連する超伝導 (PrOs₄Sb₁₂)
- (4) 反転対称性のない結晶での超伝導 (CeRhSi₃, CeIrSi₃)

にまとめられるかと思う [13]。重い電子系超伝導が Ce, U 化合物以外に, Pr, Yb, Np, Pu 化合物に発展したのも意義がある。また、非常に多数の反強磁性 Ce 化合物で、圧力誘起超伝導が見出されるようになったことも、反強磁性と超伝導はとても相性が良いという印象を与えている。さらに、フェルミ面が凹凸のあるシリンダー状フェルミ面 (準二次元電子系) をもつ CeCoIn₅, NpPd₅Al₂, PuCoGa₅ が発見され、超伝導転移温度 T_{sc} が 2~10 K と大きくなったことにより、詳細な実験が可能になった。

ここでは、前節で述べた反転対称性のない結晶構造をもつ CeIrSi₃ の超伝導について述べる [9]。結晶構造を図 25 に示す。体心の位置の Ce に注目し、正方晶の $[001]$ (c 軸) 方向の上下にそれぞれ Ir と Si の面があり、 (001) 面での鏡映操作がなくなり、結晶の反転対称がない。そのため、 c 軸方向にポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が一様でなくなり、その結果電場 $[-\nabla V(\mathbf{r})]$ が生じる。動いている伝導電子に対しては次式

$$\mathcal{H}_{so} = -\frac{\hbar}{4m^*c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (6.16)$$

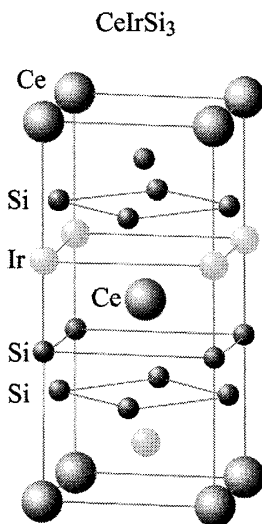


図 25: CeIrSi₃ の結晶構造

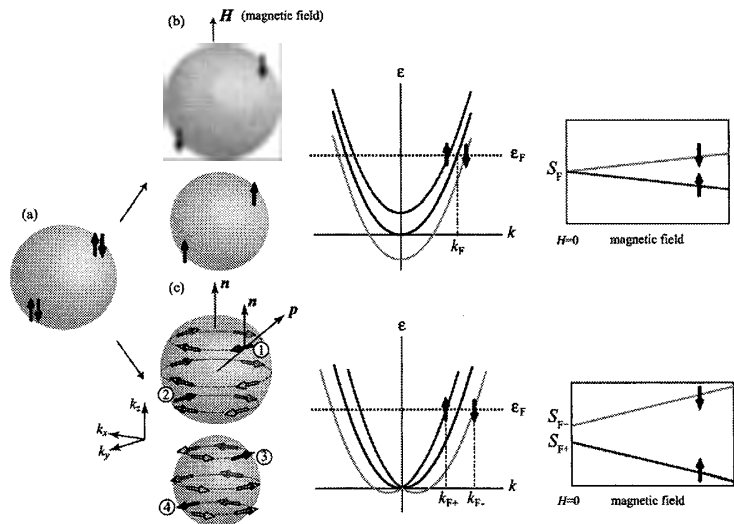
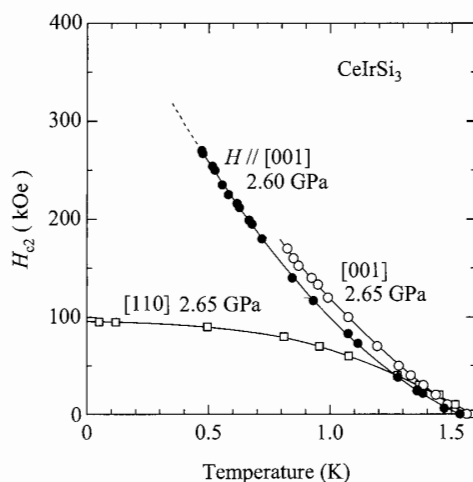


図 26: (b) 反転対称を持つ場合と (c) 持たない場合のフェルミ面の違い

図 27: CeIrSi₃ の圧力下における上部臨界磁場の異方性

の反対称スピン・軌道相互作用により有効磁場 $[\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}]$ が作用したことになる。その結果、図 26 に示すように、外部から磁場を加えなくてもフェルミ面は大きさが異なる二つのフェルミ面に分裂し、伝導電子のスピン σ はポテンシャルの向き、すなわち \mathbf{n} ([001] 方向のこと) と伝導電子の運動量 \mathbf{p} との外積 ($\mathbf{n} \times \mathbf{p}$) 方向に向くことになる。つまり、時計回りと反時計回りになる。その結果、予想されるスピン磁化率 χ_s は $\mathbf{H} // [001]$ では、磁場はすべての伝導電子のスピンの向きと垂直なため、 $T < T_{sc}$ でも変わらない。一方、 $\mathbf{H} \perp [001]$ の半分は平行なので、 $T \rightarrow 0$ でスピン磁化率は $\chi_s/\chi_n \rightarrow 0.5$ となることが予想される。このことが、CeIrSi₃ の 2.6 GPa 付近の上部臨界磁場に著しい異方性を与えている。図 27 に示すように、 $\mathbf{H} // [001]$ では H_{c2} は降温とともにそりあがり、 $T = 0$ K での $H_{c2}(0) \simeq 450$ kOe と推定される。一方、 $\mathbf{H} \perp [001]$ の $\mathbf{H} // [110]$ では $H_{c2}(0) \simeq 95$ kOe である。 $T_{sc} = 1.6$ K での H_{c2} の傾きから軌道対破壊 $H_{orb} = -0.73(dH_{c2}/dT) T_{sc}$ の磁場は 170 kOe なので、常磁性効果がはたらいっていることは一目瞭然である。一方、 $\mathbf{H} // [001]$ では、結晶反転対称性がないことを反映して常磁性効果が全くはたらいしていない。比熱測定から、図 19(b) に示すように、この圧力下では比熱のとびが著しく大きくて、 $\Delta C/\gamma T_{sc} \simeq 6$ であり、超伝導は強結合である。また $P_c^* \simeq 2.6$ GPa 付近は NMR の実験から反強磁性の量子臨界点となっている。以上述べた常磁性効果がはたらかない、強結合、量子臨界点での重い電子状態などが重なって、結果として $T_{sc} = 1.6$ K にも関わらずとてつもなく大きな値 $H_{c2}(0) \simeq 450$ kOe が $\mathbf{H} // [001]$ で実現したと思われる。

第7章 まとめ

ドニアックの相図、あるいは門脇・ウッズプロットをガイドラインにして、重い電子系を概観した。重い電子系の物理では、私たちの先輩である日本人の名前がしばしば登場するので親しみを感じられたかと思う。この 10 年余、圧力技術の向上と研究者にその技術が普及したことにより、重い電子系の超伝導が数多くの反強磁性 Ce 化合物で発見された。三宅和正教授 (大阪大学) の言葉を借りれば「現在は超伝導研究のルネサンスともいうべき時代で、若手研究者が研究発表の一役を担うべく研究の最前線に加わることは時間的に十分可能である」と言えるだろう。その特徴をまとめると次の通りである。

- (1) 結晶構造として、立方晶は超伝導になりやすく、正方晶もしくはそれに近い結晶構造が良い。
- (2) 反強磁性の磁気モーメントは正方晶の基底面を向いているとよい。少なくとも [001] (c 軸) 方向に、例えば $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots$ と繰り返すタイプ I の反強磁性は好ましくない。
- (3) 温度と圧力の相図において、超伝導転移温度 T_{sc} は反強磁性から少し離れて非磁性側で最大値をとることが多い。

(4) 超伝導が実現し、反強磁性が一見なくなったように見えても、磁場を加えると反強磁性は生き残っている。外部から印加する磁場中で、反強磁性が消えた圧力が真の臨界点であり、この電子状態で T_{sc} は一番大きくなる。圧力と同時に磁場も量子臨界点をつくっている。この磁場効果はウランの強磁性状態での超伝導で特に重要である。

(5) 三次元電子系より二次元電子系の方が T_{sc} が約 1 桁大きくなる。

様々な磁性と超伝導、そして何よりも磁性体が超伝導体に変えられることが重い電子系の魅力とも言える。それは圧力などの実験技術で実現できるし、あるとき育成した何気ない小さな試料でも起こりうる。そこから、汲めども尽きない新しい物理が生まれている。

最後に、本稿をまとめるにあたり尽力してくださった大学院生の広瀬雄介氏に深く感謝します。

参考文献

- [1] W. A. Harrison : Phys. Rev. **118** (1960) 16.
- [2] M. T. Hatchings : Solid State Phys. **16** (Academic Press, New York, 1965) 227.
- [3] N. D. Dung, 大貫惇睦, 武田勇司, 太田有基, 石倉達朗, 杉山清寛, 摂待力生, 松田達磨, 芳賀芳範, 竹内徹也, 播磨尚朝, 後藤沙織, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝 : 固体物理 **44** (2009) 433.
- [4] 上田和夫・大貫惇睦 : 「重い電子系の物理」 (裳華房, 1998).
- [5] 山田耕作 : 固体物理 **118** (1984) 535.
- [6] K. Kadowaki and S. B. Woods : Solid State Commun. **58** (1986) 507.
- [7] K. Miyake, T. Matsuura, and C. M. Varma : Solid State Commun. **71** (1989) 1149. 及び
N. Tsujii, H. Kontani, and K. Yoshimura : Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 057201.
- [8] Y. Ōnuki, S. Yasui, M. Matsushita, S. Yoshiuchi, M. Ohya, Y. Hirose, N. D. Dung, F. Honda, T. Takeuchi, R. Settai, K. Sugiyama, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Tanaka, Y. Kubo, and H. Harima : J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA003.
- [9] 摂待力生, 河井友也, 宮内裕一郎, 奥田悠介, 大貫惇睦, 竹内徹也, 立岩尚之, 松田達磨, 芳賀芳範, 播磨尚朝 : 固体物理 **43** (2008) 459.
- [10] H. Shishido, R. Settai, H. Harima, and Y. Ōnuki : J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1103.
- [11] N. Bernhoeft, N. Sato, B. Roessli, N. Aso, A. Heiss, G. H. Lander, Y. Endoh, and T. Komatsubara : Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 4244.
- [12] N. Metoki, Y. Haga, Y. Koike, and Y. Ōnuki : Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5417.
- [13] [Frontiers of Neel Superconductivity in Heavy Fermion Compounds] eds. Y. Ōnuki and Y. Kitaoka : J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 76, No. 5 (2007).